

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Producción fotocatalítica de hidrógeno
empleando nanomateriales de
 TiO_2 , ZnO y CuO soportados en SBA-15**

Tesis para obtener el grado académico de

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta

I.Q. Julio César Espinoza Tapia

Asesores:

**Dr. José Antonio Colín Luna
Dr. Isaías Hernández Pérez**

Le dedico el presente trabajo de investigación a
Los miembros de mi familia, a mi esposa (Moshita Moshi)
Pero en especialmente a mi bebito (Gusito).

También quiero recordar y agradecer
A todas aquellas personas que me
Apoyaron, impulsaron y contribuyeron al
A desarrollar el presente trabajo.

Todo lo que soy, y lo que pueda llegar a ser
se los debo a ustedes. Mil gracias por
el apoyo y confianza.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis asesores Dr. José Antonio Colín Luna y el Dr. Isaías Hernández Pérez, por su apoyo continuo y sus valiosos conocimientos, paciencia, confianza, entusiasmo y por guiarme concluir satisfactoriamente este trabajo, quienes además de ser mis profesores los considero mis amigos.

Quiero agradecer a los miembros del jurado de mi examen Dra. Ana Karina Medina Mendoza, Dr. Raúl Suárez Parra y Dr. Román Ramírez López; por su apoyo su valioso tiempo y los comentarios que enriquecieron mi trabajo.

Quiero agradecer a todos aquellos que aportaron su granito de arena para la elaboración de este trabajo.

Dr. Leonardo González Reyes
Dra. Lucía Díaz Barriga Arceo
Dr. Óscar Olvera Neria
Dr. Enrique Barrera Calva
Dr. José Luis Contreras Larios
Dr. Ricardo López Medina
Dra. Elizabeth Rojas García
Dr. Marcos May Lozano

Finalmente agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco por aceptarme como alumno y darme la oportunidad de desarrollarme académicamente; también doy las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado.

Contenido

Listado de Figuras

Listado de Tablas

Introducción	1
Justificación	6
CAPITULO 1 Antecedentes	
1.1 Procesos de obtención de hidrógeno	7
1.1.1 Reformado de hidrocarburos	7
1.1.2 Oxidación parcial de hidrocarburos	9
1.1.3 Electrolisis del agua	10
1.1.4 Descomposición térmica del agua	11
1.1.5 Procesos biotecnológicos	12
1.1.6 Procesos catalíticos avanzados	12
1.2 Fundamentos y el uso del hidrógeno como combustible	13
1.3 Fotocatálisis heterogénea para obtener hidrógeno	15
1.3.1 El Óxido de Titanio (TiO ₂)	18
1.3.2 El Óxido de Zinc (ZnO)	20
1.3.3 El Óxido de Cobre II (CuO)	22
1.3.4 Nanoestructuras de materiales semiconductores	23
1.4 Materiales Mesoporosos	25
1.4.1 Materiales Mesoporosos SBA-15	26
1.5 El uso de moléculas de sacrificio	27
1.5.1 El glicerol como molécula de sacrificio	28
1.5.2 Reacciones en la descomposición del glicerol	30
CAPITULO 2 Objetivos e Hipótesis	
2.1 Objetivos	33
2.1.1 Objetivo General	33
2.2.1 Objetivos Específicos	33
2.2 Hipótesis	34
CAPITULO 3 Procedimiento Experimental	
3.1 Metodología Experimental	35
3.1.1 Síntesis de material mesoporoso SBA-15	36
3.1.2 Incorporación de Ti, Zn y Cu al material SBA-15	37
3.2 Caracterización estructural y textural	38
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	38
3.2.2 Fisisorción de Nitrógeno	41

3.2.3 Espectroscopia UV – Vis	45
3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	48
3.2.5 Espectroscopia Raman	51
3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	54
3.3 Reacciones de evaluación fotocatalítica	57
3.3.1 Descomposición de la molécula de glicerol	57
3.3.2 Determinación de hidrógeno obtenido	59
3.3.3 Determinación de la constante de reacción K_c	61

CAPITULO 4 Caracterización de Materiales

4 Caracterización Textural y Estructural	65
4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	65
4.1.1 Análisis de DRX de las muestras de Ti-SBA-15 y TiO_2	65
4.1.2 Análisis de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 y ZnO	69
4.1.3 Análisis de DRX de las muestras de Cu-SBA-15 y CuO	73
4.2 Fisisorción de Nitrógeno	75
4.3 Espectroscopia de UV – Vis (RD – UV – Vis)	80
4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	84
4.5 Espectroscopia Raman	88
4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, EDS)	95

CAPITULO 5 Evaluación Fotocatalítica

5.1 Resultados Experimentales	103
5.1.1 El efecto de la fotólisis en el sistema de reacción	105
5.1.2 Efecto catalítico del H_2O_2 en el sistema fotocatalítico	107
5.1.3 Efecto fotocatalítico de la SBA-15 en el sistema	108
5.1.4 Efecto fotocatalítico del Ti-SBA-15 y TiO_2 en el sistema	110
5.1.5 Efecto fotocatalítico del Zn-SBA-15 y ZnO en el sistema	115
5.1.6 Efecto fotocatalítico del Cu-SBA-15 y CuO en el sistema	120
5.2 Hidrógeno obtenido por el sistema fotocatalítico	125
5.3 Identificación de hidrógeno obtenido fotocatalíticamente	126
5.4 Modelo cinético de obtención de hidrógeno fotocatalíticamente	132

CAPITULO 6 Conclusiones

6.1 Conclusiones	139
------------------	-----

CAPITULO 7 Referencias Bibliográficas

141

ANEXOS Productos de Investigación

155

8.1 Anexo 2015	155
8.2 Anexo 2016	155
8.3 Anexo 2017	156

Listado de Figuras

Introducción

1. Caminos hacia la economía del hidrógeno: desde la materia prima hasta el uso final	4
2. Ilustración de estaciones de servicio de hidrógeno en Islandia	5

CAPITULO 1 Antecedentes

1.1. Diagrama de flujo básico del proceso de refinación	8
1.2. Diagrama de flujo básico del proceso de oxidación parcial	9
1.3. Esquema de la disociación de agua en una cuba electrolítica	11
1.4. Representación de reacción Fisher – Tropsch para obtener hidrógeno	13
1.5. Esquema de un proceso de fotocátalisis heterogénea	15
1.6. Energía de banda prohibida (eV) de diversos semiconductores	18
1.7. Representación de la estructura anatasa (izq.) y rutilo (der.) del TiO_2	19
1.8. Representación de la estructura hexagonal (izq.) y cubica (der.) del ZnO	21
1.9. Representación de la estructura Monoclínica del CuO (izq.) y estructura Cubica del Cu_2O (der.)	22
1.10. Representación de las dimensiones estructurales de los nanomateriales	24
1.11. Representación de la estructura de diferentes materiales mesoporosos	25
1.12. Esquema de síntesis de un material mesoporoso SBA-15	27
1.13. Sistemas fotocatalíticos para la obtención de hidrógeno	28
1.14. Esquema de oxidación selectiva del glicerol	30
1.15. Esquema de la reducción del glicerol para la obtención de hidrógeno	31
1.16. Subproductos formados durante la descomposición de la molécula de glicerol durante el análisis fotocatalítico	32

CAPITULO 3 Procedimiento Experimental

3.1. Proceso de síntesis de un material mesoporoso SBA-15	36
3.2. Secado y calcinación posterior a la incorporación metálica a la SBA-15	37
3.3. Difracción de Rayos X por los planos de los átomos A – A' y B – B'	39
3.4. Tipos de difractómetros de Rayos X	40
3.5. Clasificación de los tipos de isothermas de adsorción	42
3.6. Gráfico de distribución de poro en una isoterma de adsorción	44
3.7. Representación simplificada de la transición de bandas en un semiconductor	47
3.8. Curva de energía potencial y vibraciones para una molécula diatómica	49
3.9. Cambio de momento molecular por la absorción de radiación infrarroja	50
3.10. Esquema de los mecanismos de absorción infrarroja y la dispersión Raman	52
3.11. Espectro de desplazamiento Raman (Stokes y Anti Stokes) del TCC	53
3.12. Esquema de operación de un microscopio electrónico de barrido	55
3.13. Región de emisión MEB de una muestra y resolución de una imagen	56
3.14. Sistema fotocatalítico de una reacción para la reducción de glicerol	59
3.15. Esquema del comportamiento del ΔG en la obtención de hidrógeno	63

CAPITULO 4 Caracterización de Materiales

4.1. Patrones de DRX de las muestras de Ti-SBA-15 a bajo ángulo de barrido	66
4.2. Patrones de DRX de un material mesoporoso antes y después de incorporar un óxido metálico	66
4.3. Patrones de DRX de las muestra de Ti-SBA-15 a amplio ángulo de barrido	67
4.4. Patrones de DRX del TiO ₂ y sus fases cristalinas comunes	68
4.5. Patrones de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 a bajo ángulo de barrido	69
4.6. Patrones de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 a amplio ángulo de barrido	70
4.7. Patrones de DRX del ZnO y sus fases cristalinas comunes	71
4.8. Patrones de DRX de las muestras de Cu-SBA-15 a bajo ángulo de barrido	72
4.9. Patrones de DRX del Cu-SBA-15 a un amplio ángulo de barrido	73
4.10. Patrones de DRX y estructura cristalográfica del CuO y Cu ₂ O	74
4.11. Isotermas de Adsorción – Desorción de los materiales Ti-SBA-15	75
4.12. Isotermas de Adsorción – Desorción de los materiales Zn-SBA-15	76
4.13. Isotermas de Adsorción – Desorción de los materiales Cu-SBA-15	77
4.14. Isotermas de Adsorción – Desorción del TiO ₂ , ZnO y CuO, referencia de isoterma de un material mesoporoso SBA-15	78
4.15. Determinación del estrecho de banda de energía para los materiales Ti-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka-Munk	81
4.16. Determinación del estrecho de banda de energía para los materiales Zn-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka-Munk	82
4.17. Determinación del estrecho de banda de energía para los materiales Cu-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka-Munk	83
4.18. Espectros de FTIR de los materiales Ti-SBA-15	85
4.19. Espectros de FTIR de los materiales Zn-SBA-15	86
4.20. Espectros de FTIR de los materiales Cu-SBA-15	87
4.21. Espectro Raman del material SBA-15 comparado a su referencia	88
4.22. Espectros Raman de los materiales de Ti-SBA-15 y TiO ₂	90
4.23. Espectros Raman de los materiales de Zn-SBA-15 y ZnO	93
4.24. Espectros Raman de los materiales de Cu-SBA-15 y CuO	94
4.25. Micrografías de SEM a diversos aumentos de la muestra SBA-15	96
4.26. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Ti-SBA-15	96
4.27. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Zn-SBA-15	97
4.28. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Cu-SBA-15	98
4.29. Imágenes del análisis de EDS del material Ti-SBA-15 1.0	99
4.30. Imágenes del análisis de EDS del material Zn-SBA-15 1.0	100
4.31. Imágenes del análisis de EDS del material Cu-SBA-15 2.0	100

CAPITULO 5 Evaluación Fotocatalítica

5.1. Espectroradiómetro e imagen de la lámpara de ES10BLB de 10 W	104
---	-----

5.2. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) previamente a la irradiación con la fuente luminiscente	105
5.3. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) posteriormente a la irradiación con la fuente luminiscente	106
5.4. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) posteriormente a la incorporación de H ₂ O ₂ al sistema de reacción	107
5.5. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) empleando la SBA-15 como material semiconductor	109
5.6. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Ti-SBA-15 2.0 como semiconductor	111
5.7. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Ti-SBA-15 1.0 como semiconductor	112
5.8. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Ti-SBA-15 0.5 como semiconductor	113
5.9. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material TiO ₂ como semiconductor	114
5.10. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 2.0 como semiconductor	116
5.11. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 1.0 como semiconductor	117
5.12. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 0.5 como semiconductor	118
5.13. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material ZnO como semiconductor	119
5.14. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 2.0 como semiconductor	121
5.15. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 1.0 como semiconductor	122
5.16. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 0.5 como semiconductor	123
5.17. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material CuO como semiconductor	124
5.18. Comparación del medio de reacción después de la evaluación (con semiconductores de Cu-SBA-15) con él en medio alcalino inicial	125
5.19. Emisión característica de diferentes elementos no metálicos	127
5.20. Sistema fotocatalítico acoplado a la prueba de la flama	128
5.21. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama durante los primeros 20 minutos de reacción	129
5.22. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama transcurridos los minutos 20 a 60 de la reacción	130
5.23. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama transcurridos los minutos 60 a 120 de la reacción	131
5.24. Evaluación fotocatalítica en medio alcalino con Cu-SBA-15 0.5 separada en dos etapas	133
5.25. Evolución de la concentración con respecto del tiempo en un medio alcalino y con semiconductores de Cu-SBA-15	134

5.26. Comportamiento Cinético conforme al modelo de LH considerando un pseudorden de reacción 1	135
5.27. Comportamiento Cinético conforme al modelo y despeje de la ecuación de Langmuir – Hinshelwood	136

Listado de Tablas

Introducción

1. Datos físicos y técnicos relacionados con la seguridad del Hidrógeno gas, Metano y Gasolina	2
--	---

CAPITULO 1 Antecedentes

1.1. Principales propiedades físico-químicas del glicerol a 290 K	29
---	----

CAPITULO 3 Procedimiento Experimental

3.1. Absorción de luz visible y colores complementarios observados	46
3.2. Diversas regiones del espectro de infrarrojo	49
3.3. Diversas evaluaciones modificando parámetros del sistema de reacción	58
3.4. Determinación del cambio de Energía Libre de Gibbs (ΔG)	63

CAPITULO 4 Caracterización de Materiales

4.1. Determinación tamaño de cristal del TiO ₂ y los materiales Ti-SBA-15	68
4.2. Determinación tamaño de cristal del ZnO y los materiales Zn-SBA-15	71
4.3. Determinación tamaño de cristal del CuO y los materiales Cu-SBA-15	74
4.4. Caracterización textural de materiales semiconductores soportados	79
4.5. Determinación de ancho de banda prohibida y longitud de onda de los materiales semiconductores soportados de Ti, Zn y Cu	83
4.6. Determinación del porcentaje elemental de los diversos materiales	

CAPITULO 5 Evaluación Fotocatalítica

5.1. Efectos en la reacción de diversos parámetros en el proceso	110
5.2. Efectos en la reacción empleando materiales de titanio	114
5.3. Efectos en la reacción empleando materiales de zinc	119
5.4. Efectos en la reacción empleando materiales de cobre	124
5.5. Resultados cinéticos con el modelo de LH para los materiales Cu-SBA-15	137

Introducción

*Se debe hacer todo tan sencillo como sea posible, pero no más sencillo.
Albert Einstein.*

Debido a que la población mundial aumenta día con día, y las exigencias en los estándares de comodidad que se tienen en cada hogar son más elevados, se espera que la demanda energética se incremente de manera significativa para satisfacer los desafíos anteriores. Hoy en día la mayor parte de la energía se obtiene a partir del petróleo o gas natural, esto debido a la facilidad que presentan para su transporte en forma líquida o gaseosa; pero desafortunadamente la combustión de estos combustibles aporta emisiones de gases de efecto invernadero y contaminación de nuestra atmosfera. Por lo cual nos enfrentamos a la inminente necesidad de desarrollar combustibles alternativos, de las cuales el combustible de hidrógeno ofrece altos beneficios en términos de suministro energético y con una menor emisión de gases contaminantes que propician el efecto invernadero.

Desde la década de los años 70's diversas organizaciones e industrias han promovido el uso del hidrógeno como combustible para solucionar los problemas de contaminación del aire y calentamiento global; esto debido a que posee la propiedad de ser un portador energético de alta calidad, que al ser utilizado presenta elevada eficiencia y desprende casi cero emisiones contaminantes; por lo que puede sustituir a los combustibles fósiles [1].

Un ejemplo muy claro del uso de hidrógeno como combustible es el sol, que es la estrella que proporciona energía en nuestro sistema planetario. Su temperatura superficial es cercana a los 5700 K y libera aproximadamente 3.8×10^{26} Joules/s de energía, la tierra intercepta alrededor de 1.36×10^{-5} Joules/s por cada m^2 . La fuente energética del sol proviene de la combustión de los átomos de hidrógeno que contiene en su interior, en donde se transforman en helio utilizando carbono como catalizador. La masa del sol que se transforma en energía equivale a una diezmillonésima de millonésima de su masa anualmente, lo que implica que la masa del sol es casi constante y no cambia [2].

De manera similar a la electricidad el hidrógeno es un portador energético de alta calidad, se puede utilizar para el transporte, la generación energética, calefacción entre otras aplicaciones; pero su utilización como tecnología futura presenta diversas exigencias en el campo de las técnicas de seguridad. Para evidenciar los posibles riesgos que se tendrían, en la Tabla 1 se comparan las propiedades físicas y químicas del hidrógeno, gas natural (metano) y gasolina [3].

Tabla 1. Datos físicos y técnicos relacionados con la seguridad del Hidrógeno gas, Metano y Gasolina.

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Peso Molecular	2.016	16.043	~ 107
Densidad [kg/m ³] *	0.0837	0.65	~ 4.4
Poder Calorífico Inferior (PCI) [kJ/g]	119.93	50.02	44.5
Poder Calorífico Superior (PCS) [kJ/g]	141.86	55.53	48
Viscosidad [10 ⁻⁴ g/cm·s]	0.875	1.1	0.52
Límites de Inflamación en el Aire **	4 – 75	5.3 – 15	1 – 7.6
Límites de Inflamación en el Oxígeno **	4 – 95	5 – 61	
Límites de Detonación en el Aire **	18.3 – 59	6.3 – 13.5	1.1 – 3.3
Relación Estequiométrica con el Aire **	29.53	9.48	1.76
Energía Mínima Inflamación en el Aire [mJ]	0.02	0.29	0.24
Energía de Explosión ***	2.02	7.03	44.22
Temperatura de Inflamación [K]	858	813	500 - 740
Temperatura de Llama en el Aire [K]	2320	2150	2470
Velocidad de Combustión en el Aire [m/s] *	2.65 – 3.25	0.37 – 0.45	0.37 – 0.43
Velocidad de Detonación en el Aire [km/s] *	1.48 – 2.15	1.39 – 1.64	1.4 – 1.7
Velocidad de Difusión en el Aire [cm/s] *	~ 2	~ 0.51	~ 0.17
Coeficiente de Difusión en el Aire [cm ² /s] *	0.61	0.16	0.05
Coeficiente Joule-Thompson [grado/bar]	+ 0.04	-1.6	

* Presión Normal y 293 K.

** En Volumen - % H₂.

*** En kg de TNT / (m³ de H₂ a Presión Normal y 293 K).

El uso de energía es una herramienta indispensable en el desarrollo de la ingeniería y de la vida en el planeta, por lo cual es importante el conocer diversas propiedades como son el poder calorífico del combustible quemado, el cual se estudia en reacciones químicas de combustión y define como la energía desprendida por el combustible en forma de calor por unidad de masa o volumen, y este sistema

involucra una combustión completa del combustible en el proceso por lo cual se considera como el valor absoluto de la entalpía de combustión (h_c).

$$PC = \frac{\text{Energía desprendida}}{\text{Unidad de Masa o Volumen}} = |h_c| \dots\dots\dots(1)$$

El poder calorífico se divide en superior (PCS o HHV), que es aquel en el cual el agua resultante del proceso de combustión se encuentra en forma líquida; pero también existe el poder calorífico inferior (PCI o LHV) que es aquel en el cual el agua resultante del proceso se encuentra en forma gaseosa. Además existe una relación entre estos dos tipos de calor, porque en un proceso de combustión en un primer paso se obtienen los productos resultantes (CO, CO₂ gaseosos) acompañados de agua (gas) y por este efecto se libera calor (PCI o LHV); adicionalmente este vapor de agua contiene cierta energía que al combinarse con el PCI nos da como resultado agua en forma líquida o también el PCS, por lo cual es necesario el resaltar que el PCI es el calor útil o necesario para desarrollar un proceso, lo anteriormente descrito se expresa de la siguiente manera.

$$PCS = PCI + \left(\frac{n_{\text{agua}}}{n_{\text{comb}}} h_{\text{vap agua}} \right) \dots\dots\dots(2)$$

$$PCI = PCS - \left(\frac{n_{\text{agua}}}{n_{\text{comb}}} h_{\text{vap agua}} \right) \dots\dots\dots(3)$$

Por los resultados observados en la Tabla 1, se observa que el PCI del hidrógeno es mucho mayor que el PCI del metano y la gasolina, lo cual nos indica que un gramo de hidrógeno proporciona mayor energía que los derivados del petróleo. Pero en la naturaleza el petróleo, carbón y gas natural se encuentran a nuestro alcance pero de manera limitada por lo cual se considera que tendrán que terminarse, en cambio el hidrógeno se encuentra combinado con otros elementos en el planeta y también se califica como el elemento básico del universo debido a su presencia en el sol y las estrellas. Al quemarse no produce los subproductos nocivos al generar calor y agua [4]. Debido a esa abundancia en el planeta y en la naturaleza, el hidrógeno representa una solución apropiada a los problemas ambientales generados por el uso de combustibles derivados de los hidrocarburos, contaminantes emitidos como son el CO, CO₂, SO_x, NO_x, entre otros. Hoy en día el hidrógeno se utiliza en la producción de amoníaco, síntesis de metanol y procesos de refinación del petróleo, además desde los años 70's la NASA incluyó en su programa de investigación espacial al hidrógeno empleándolo como combustible en celdas de electricidad [5].

Desde inicios del siglo XXI los expertos concuerdan que el hidrógeno alcanzaría un efecto considerable como motor económico y materializando una disminución de los gases de efecto invernadero; también están de acuerdo que la economía de hoy en día se basa en el carbono cambiará en las próximas décadas y que el hidrógeno saldrá al auge de la economía mundial a largo plazo, esto después de 50 años. El camino que se tiene planteado para emplear al hidrógeno como motor de la economía mundial se muestra en la Figura 1 que van desde el uso de la materia prima hasta uso final [6].

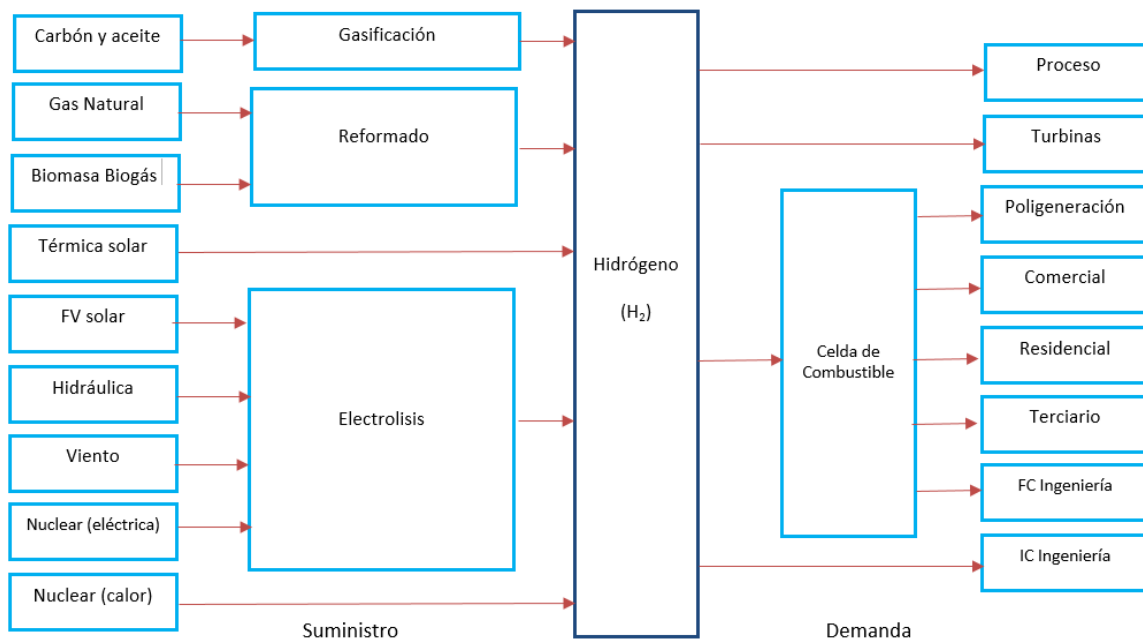


Figura 1. Caminos hacia la economía del hidrógeno: desde la materia prima hasta el uso final [6].

Diversas naciones muestran interés en implementar energías alternativas dentro de su territorio, pero en Islandia se desarrolló la primera estación de abastecimiento de hidrógeno en el mundo a las cercanías de Reykjavik. El hidrógeno es empleado en celdas de combustible con agua para la generación de electricidad (poder hidroeléctrico); además es conveniente mencionar que en esta pequeña nación el 75 % de la electricidad que consume proviene de fuentes geotérmicas. Hoy en día operan 16 estaciones de abastecimiento en Islandia, y existe interés por los Estados Unidos de América de poner en operación 1500 estaciones en su territorio, lo que implicaría una inversión de 7.5 millones de dólares por estación [7].



Figura 2. Ilustración de estaciones de servicio de hidrógeno en Islandia [8].

También existen corporaciones pioneras en el desarrollo de tecnología híbrida en celdas de combustible para trasladar vehículos automotores, entre las cuales Toyota Motor Corporation ha desarrollado importantes avances en este tipo de tecnologías; a principios de 1997 crearon su modelo de automóvil con un motor híbrido, es decir el uso de gasolina y electricidad. Pero en los últimos años la compañía ha presentado su gama de vehículos FCHV (Fuel Cell Hydrogen Vehicle), que operan empleando celdas de combustibles con hidrógeno en el sistema [9].

Justificación

*Los rufianes primero crean las dificultades para después heroicamente resolverlas.
Proverbio Ruso.*

Las autoridades de las principales potencias mundiales concuerdan, que el cambio climático provocado por las emisiones de CO₂ de los combustibles fósiles es un problema crucial que nos incumbe a todos, por lo cual están proponiendo que se empleen nuevas tecnologías para la obtención de energías alternativas, entre las cuales la utilización de hidrógeno como combustible es una de las opciones más prometedoras. El desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener hidrógeno es de gran importancia actualmente, en especial si es con recursos sencillos, económicos y de forma amigable con el medio ambiente. El empleo de procesos fotocatalíticos es una excelente opción, sin embargo estos procesos también presentan limitantes [1, 4].

El uso de un fotocatalizador adecuado es fundamental. Actualmente se emplean semiconductores que presentan limitaciones debido a la recombinación del par electrón-hueco formado por la interacción de la luz y el catalizador, los materiales también presentan requerimientos energéticos elevados, es decir, la brecha de energía prohibida que tienen es elevada y exige el uso de una fuente luminiscente dentro de la región UV. La radiación solar contiene un 5% de luz UV, lo cual es insuficiente para explotar industrialmente [10]. Por esto es importante la implementación de materiales con propiedades fotocatalíticas que mejoren la eficiencia en un proceso de fotocátalisis heterogénea, suprimiendo las limitantes en la producción de hidrógeno. Por esa razón, es necesario desarrollar procesos de investigación que contemplen los problemas presentes en un semiconductor y minimicen las limitaciones de los mismos dentro de un proceso. El uso de materiales mesoporosos de elevada área específica como soportes de óxidos de metal (TiO₂, ZnO y CuO), maximizan las propiedades fotocatalíticas de los mismos, por lo cual es de gran importancia realizar pruebas con estos catalizadores empleando una molécula de sacrificio.

CAPITULO 1

Antecedentes

*El inteligente no es aquel que lo sabe todo, sino aquel que sabe utilizar lo poco que sabe.
Sebastián Cohen Saavedra.*

1.1 Procesos de obtención de hidrógeno

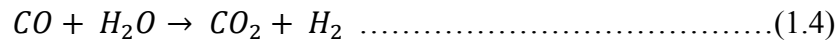
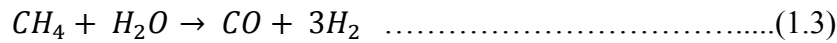
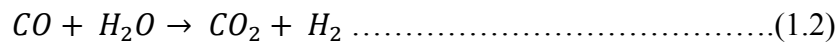
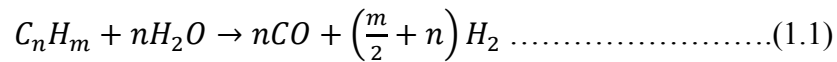
Hoy en día existen diversas maneras de producir hidrógeno, pero la más empleada a nivel industrial por todo el planeta es el reformado de hidrocarburos; pero también se sabe que el proceso de descomposición electroquímica del agua, es el único desarrollo tecnológico empleado a gran escala que no genera una gran cantidad de gases contaminantes al ambiente [4, 9]. Los principales procesos para la obtención de hidrógeno son:

- Reformado de hidrocarburos
- Oxidación parcial de hidrocarburos
- Electrolisis del agua
- Descomposición térmica del agua
- Procesos biotecnológicos
- Procesos catalíticos avanzados

1.1.1 Reformado de hidrocarburos

La operación de una refinería de petróleo es muy compleja, y para reducir dicha complejidad se divide en diferentes procesos o unidades de procesamiento de petróleo crudo. Una refinería tiene como objetivo el producir una gran variedad de productos derivados a través de diversas reacciones químicas y cambios físicos que se desarrollan en las operaciones principales de procesamiento. Una reformación de hidrocarburos es uno de los procesos principales en los cuales se divide una refinería, en el cual la nafta desulfurada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de reacomodar las cadenas de hidrocarburos por medio de catalizadores de Platino para producir gasolina de elevado octanaje [11].

Los productos de la reacción catalítica que se observa es una mezcla de hidrocarburos con vapor de agua a una temperatura elevada (superior a los 1170 K) que genera la formación de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Este proceso es el más empleado a nivel industrial para obtener hidrógeno aplicando el gas natural (metano) como fuente donadora o agente de sacrificio representados en las siguientes ecuaciones [5]:



Las ecuaciones 1.1 y 1.2 muestran un enfoque global del comportamiento del proceso de reformación con vapor de agua; y las ecuaciones 1.3 y 1.4 muestran dicho enfoque basándose en el ejemplo de la reformación de metano, en el cual se observa una generación abundante de gas de hidrógeno posterior a ambas reacciones (1.3 y 1.4) que transcurren juntas y simultáneamente.

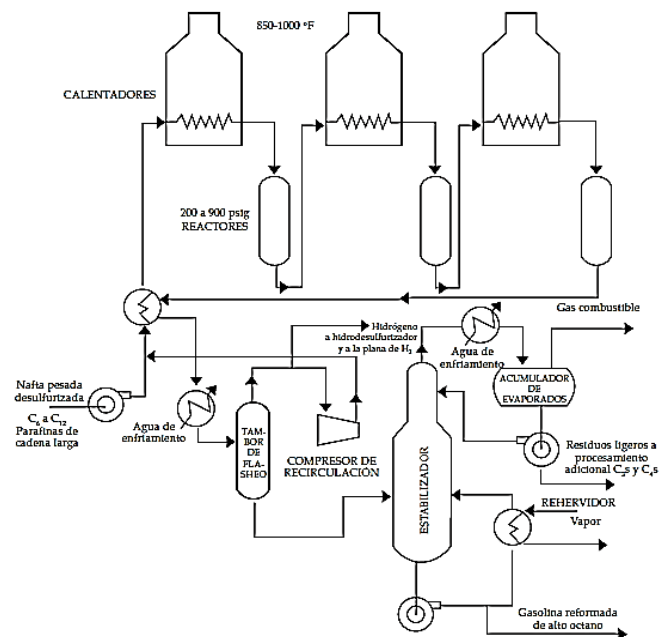


Figura 1.1. Diagrama de flujo básico del proceso de reformación [11].

Los hidrocarburos ligeros son los que responden mejor a este tipo de proceso, entre los cuales se encuentra el metano, propano, butano y algunas ocasiones se utilizan naftas con el empleo del catalizador adecuado. En el horno de reformado la primera reacción (ecuación 1.3) se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 1170 K por ser endotérmica ($\Delta h = 206.1 \text{ kJ/mol}$); mientras tanto la segunda reacción (ecuación 1.4) es exotérmica ($\Delta h = - 41.2 \text{ kJ/mol}$) que sin la primer reacción esta no se llevaría a cabo y no aporta la energía necesaria para desarrollar la primer reacción [5, 11].

1.1.2 Oxidación parcial de hidrocarburos

La oxidación parcial de hidrocarburos es un proceso que se encuentra también como parte de un esquema de una refinería de crudo; el cual consiste en oxidar hidrocarburos ligeros como son el metano, propano y butano, de manera incompleta a temperaturas superiores a 1070 K y con eficiencias cercanas al 70 %. Este tipo de reacciones son exotérmicas ($\Delta h = - 36 \text{ kJ/mol}$) y se representan mediante la siguiente ecuación [12]:



Las plantas de oxidación parcial de hidrocarburos se utilizan para generar hidrógeno en el proceso de refinación, el cual va acompañado con CO, CO₂ y residuos de agua. Los productos generados en esta etapa habitualmente se utilizan como gases de síntesis o gases de combustible en procesos de recuperación de oxígeno o etapa de hidrogenación dentro de la misma refinería [13].

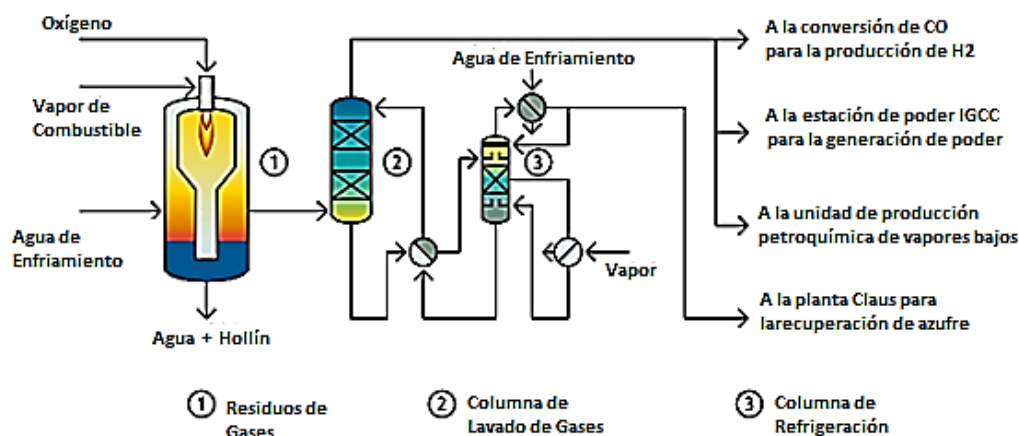
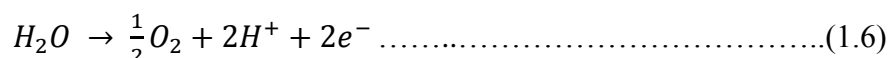


Figura 1.2. Diagrama de flujo básico del proceso de oxidación parcial [13].

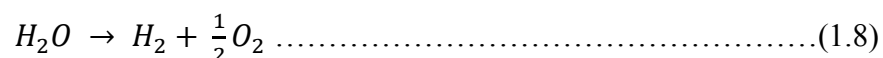
En el proceso de reformado de hidrocarburos la presencia de CO no es conveniente, y se elimina oxidándolo a CO₂ o tratándolo con vapor de agua para generar más hidrógeno; retomando que la oxidación parcial es una reacción exotérmica no hace falta utilizar quemadores para mantenerla [5].

1.1.3 Electrolisis del agua

Es uno de los procesos más limpios para obtener hidrógeno, el cual consiste en la descomposición de la molécula de agua en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno; para llevarla a cabo se requiere invertir una cantidad energética (eléctrica) y el hidrógeno generado es empleado en una celda de combustible para la obtención de energía eléctrica. La descomposición del agua a 298 K requiere de una aportación de 285.83 kJ/mol que es su entalpia de formación, solo son necesarios aportar 237.19 kJ/mol en forma de trabajo eléctrico para llevarlo a cabo; la diferencia la recibe el mismo sistema en forma de calor por el suministro del trabajo previamente mencionado [14]. El dispositivo para realizar la electrolisis del agua es una cuba electroquímica que consta esencialmente de dos electrodos un ánodo en donde se libera O₂, el cátodo en donde se obtiene H₂, y un electrolito para facilitar la migración de iones [5, 15].



Recordando que el ánodo es el electrodo negativo en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación o cesión de electrones (ecuación 1.6), y el cátodo positivo en el que se lleva a cabo una reacción de reducción o absorción de electrones (ecuación 1.7). La reacción electroquímica con un electrolito ácido se muestra es la ecuación 1.8.



La electrolisis del agua es posible pero la concentración baja de iones procedentes de su autoionización lo hacen proceso lento, por lo cual el flujo de corriente sería pequeño; por esa razón se añade un electrolito como el ácido sulfúrico o el sulfato de sodio, que incrementan la conductividad y proporcionan las condiciones apropiadas para el proceso electrolítico [14].

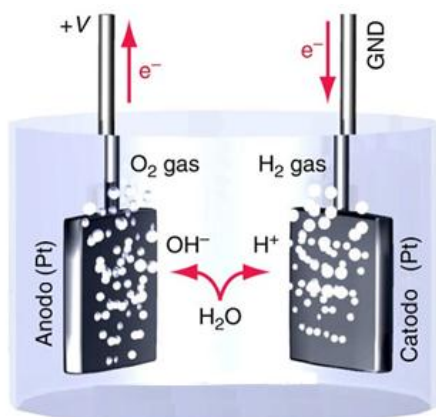
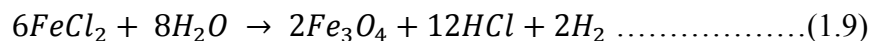


Figura 1.3. Esquema de la disociación de agua en una celda electrolítica [15].

La electrolisis del agua para la producción de hidrógeno y oxígeno requiere como ya se ha mencionado un elevado consumo energético, por lo que solo es empleado con fines prácticos en el laboratorio y de manera excepcional.

1.1.4 Descomposición térmica del agua

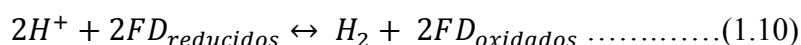
La descomposición térmica del agua o también llamada termólisis, se define como una reacción química en el cual una sustancia se descompone en dos o más sustancias al calentarse a elevadas temperaturas. Para descomponer térmicamente la molécula de agua se requiere de temperaturas elevadas (superiores a 1070 K) con carbón incandescente o una sal de hierro calentada al rojo vivo; por ejemplo el procedimiento Mark 9 de Euratom (Ispra, Italia) [5].



La descomposición térmica del agua ha sido investigada como método de producción de hidrógeno desde los años 60's, las elevadas temperaturas empleadas imponen severos rendimientos, es decir para descomponer la mitad de las moléculas de agua alimentadas se requiere de temperaturas cercanas a los 3270 K. Pero también el uso de catalizadores de hierro aceleran la disociación de las moléculas y reduciendo la temperatura necesaria; de igual manera el requerimiento de elevadas temperaturas presenta limitaciones en los materiales utilizados para la construcción de maquinaria o instalaciones, lo que limita el éxito de aplicaciones para la producción de hidrógeno [16].

1.1.5 Procesos biotecnológicos

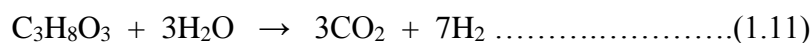
Este proceso se fundamenta en la utilización de biomasa o materia orgánica originada de un procesos biológico, espontaneo o materia orgánica muerta. El uso de microalgas que absorben la energía solar para obtener la disociación del agua mediante el transporte de electrones dentro de un proceso secuencial, en esté interviene una enzima importante llamada “hidrogenasa” que es la productora de hidrógeno. La reacción es anaerobia, en donde se llevará a cabo la oxidación de la ferredoxina (FD) sobre los protones para obtener hidrógeno como se representa a continuación en la ecuación 1.10 [16]:



Este proceso también se basa en la separación, en donde se obtiene hidrógeno y oxígeno de forma separada espacial y temporalmente para evitar la combinación de estos y la formación de agua. Este método es largo debido al tiempo de alimentación y crecimiento de las microalgas, además que la separación de la molécula de agua es temporal está presente la recombinación de hidrogeno con el oxígeno [5].

1.1.6 Procesos catalíticos avanzados

Hoy en día el hidrógeno se obtiene por diferentes métodos, en su mayoría proviene de los procesos de la industria petroquímica (el 95% de la producción global), y uno de los procesos empleados es el Fischer Tropsch (ver Figura 1.4) el cual se puede llevar a cabo de forma gaseosa, con eficiencias de hasta un 80% trabajando a presiones superiores a 45 atm y con temperaturas que oscilan entre los 970 K – 1170 K, empleando catalizadores Pt – Re. Otra variante de este proceso es el realizarlo en fase acuosa ocupando el mismo catalizador, pero a temperaturas de 470 K – 520 K y con presiones superiores a 15 atm se cuentan con eficiencias cercanas al 32% (en ambos casos se utiliza una solución de glicerol y agua como reactivos); reacciones que se representan en las ecuaciones 1.11 y 1.12 respectivamente. Asimismo el hidrógeno producido dentro de los procesos de reformación es consumido dentro de la misma industria petroquímica en los procesos de reformación, particularmente en los hidro-tratamientos HDS, HDN, HDO, HDMe que son procesos que consumen H₂ [17].



Retomando la producción de hidrógeno a nivel industrial se obtiene mediante procesos electroquímicos, que son procesos de elevados costos y de elevada demanda energética [18].

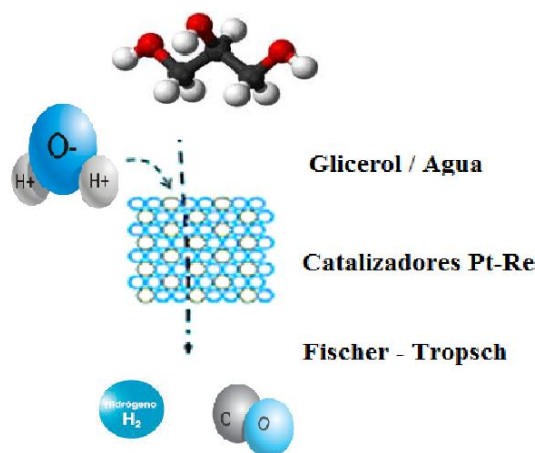


Figura 1.4. Representación de reacción de Fischer-Tropsch para obtener hidrógeno [17].

En la actualidad se ha recurrido a utilizar el TiO_2 anatasa para la producción de hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos disociando la molécula de agua o empleando moléculas de sacrificio, aunque este proceso presenta limitantes al momento de su desarrollo. Primero se encuentra la posibilidad de la recombinación del par hueco-electrón; es decir que los electrones presentes en la banda de conducción regresen hacia la banda de valencia; o también se debe de tomar en cuenta la posibilidad de la reversibilidad en la reacción de descomposición de la molécula de agua, es decir que se presente una recombinación del hidrógeno y el oxígeno, generando nuevamente agua. Además, el TiO_2 presenta un band gap de 3.2 eV, y para llevar a cabo la transición electrónica se requiere de una fuente luminiscente UV, y la luz emitida por el sol en su mayoría no contiene la energía necesaria para dar lugar a la transición necesaria en este proceso, esto debido a que en la luz solar solo se contiene hasta un 5 % de radiación UV (es decir solo se cuenta con una pequeña porción de luz necesaria para ser empleada por el TiO_2) [19].

1.2 Fundamentos y el uso del hidrógeno como combustible

Desde los inicios de la humanidad cuando el ser humano empezó a controlar el fuego, comenzó a utilizar la madera como combustible, posteriormente perfeccionó su técnica y pasó a emplear el carbono como fuente energética lo cual proporcionó mayor

energía en comparación a la madera (lo que produjo grandes ventajas y mejoras en la vida del hombre); después con los nuevos descubrimientos tecnológicos la fuente para conseguir energía, es decir los nuevos combustibles empleados son los derivados de los hidrocarburos (gas natural, gasolinas, diesel, etc.) que son compuestos de carbono que particularmente presentan cadenas mas cortas que sus antecesores (madera y carbon). Hay que tener muy presente que todos los compuestos descritos anteriormente estan constituidos de estructuras de carbono y que en las partes terminales de la estructura tenemos presente hidrógeno; entonces hay que recordar que nosotros quemados la estructura de carbono, pero en si es el hidrógeno la fuente que proporciona la energía que empleamos día con día. Al quemar el carbono con presencia de oxígeno se genera CO y CO₂ compuestos que requieren de energía para formarse y al mismo tiempo el hidrógeno se oxida en H₂O pero libera energía durante este proceso; por lo cual al emplear cadenas mas cortas como combustibles como son los derivados de los hidrocarburos obtenemos mayor energía que si empleáramos madera por ejemplo. Por tal razón surge la controversia si en realidad el combustible hoy es el hidrocarburo o el hidrógeno presente, y de ser el último la tendencia tecnologica a seguir hoy en día es la quema directa del hidrógeno gaseoso para la obtención energética; aunque tambien existen comentarios que consideran la energía liberada por la quema de combustibles (calor de reacción), causada por la ruptura y formación de enlaces de las diferentes especies involucradas.

En la actualidad la explotación de los combustibles fosiles es la principal fuente de energía, la cual ha provocado la dependencia economica de los países productores de estos combustibles, y también ha incrementado los altos niveles de contaminación atmosférica. La preocupación de que dicha estructura no perdure mucho tiempo mas crece día con día; y es inevitable que el uso de los combustibles fosiles en algun momento lleguen a su fin, por lo que es necesario contar con nuevas fuentes energeticas renovables y que no comprometan el futuro de las siguientes generaciones [20]. Como se ha mencionado previamente el hidrógeno como una fuente energética representa una alternativa conveniente, debido a que cuenta con una elevada eficiencia energética, ademas su elevado poder calorífico (140 kJ/g) que es más alto que en comparacion con la gasolina (48 kJ/g); además el hidrógeno es una alternativa a los combustibles fósiles tales como la gasolina, pero además es necesario que se tengan los medios necesarios para obtenerlo, almacenarlo y utilizarlo; la tecnología más cercana para este tipo de uso son celdas de combustible de hidrógeno, las cuales son capaces de utilizarse de diversas maneras desde la infraestructura de edificios o en motores para automóviles, además de que pueden almacenar hidrógeno en grandes cantidades para usos prácticos [21, 22].

1.3 Fotocatálisis heterogénea para obtener hidrógeno

El proceso de fotocatálisis heterogénea se fundamenta en la absorción (directa o indirecta) de radiación luminiscente (fuente energética) en un semiconductor, y posteriormente se genera la formación de portadores de carga (generación de pares hueco – electrón) denominados excitones. Durante este proceso se lleva a cabo la transferencia de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) pasando a la banda de conducción (BC), provocando la formación de huecos (h^+); a este tipo de especies que son altamente reactivas en un medio acuoso, y generando la reacción de oxidación y reducción de contaminantes orgánicos de elevada resistencia química [23, 24].

Hoy en día este tipo de procesos tiene un gran auge, debido a que entregan buenos resultados en la eliminación de contaminantes orgánicos en volúmenes acuosos (que son difíciles de erradicar mediante métodos tradicionales de purificación de agua). Entre la gran cantidad de compuestos, los principales contaminantes orgánicos que han sido motivo de investigación mediante este tipo de procesos se encuentran a los derivados del fenol, subproductos de los insecticidas y pesticidas, y también se han buscado métodos de eliminación de colorantes textiles. También los procesos fotocatalíticos están teniendo un amplio desarrollo en la producción de H_2 [4, 24].

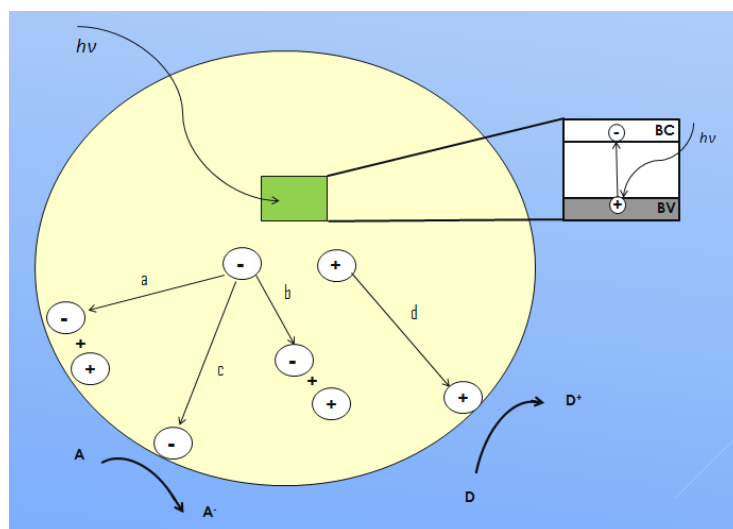
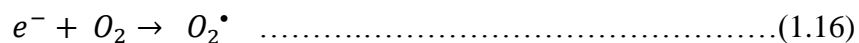
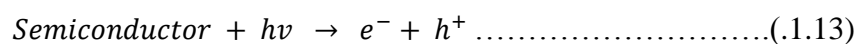


Figura 1.5. Esquema de un proceso de fotocatálisis heterogénea.

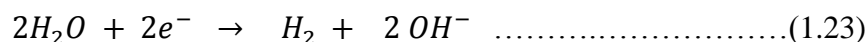
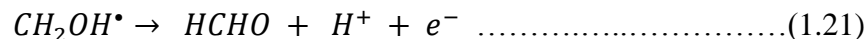
En la Figura 1.5 se esquematiza el desarrollo del proceso fotocatalítico, en el cual se observa que al incidir el haz luminoso se genera la formación de portadores de carga

en el interior del semiconductor, los cuales se transfieren a la superficie del mismo (a) o también propiciando recombinaciones antes de llegar a la superficie (b), posteriormente en la superficie los electrones interactúan con compuestos aceptores o receptores (A) de cargas negativas (c) generando la formación de radicales libres (A^\cdot), y por último los huecos interactúan (d) con los compuestos donadores de electrones (D) propiciando la obtención de radicales libres (D^\cdot). Este tipo de procesos se dividen en dos tipos dependiendo en donde ocurra la excitación inicial del proceso fotocatalítico, la reacción catalizada que es aquella en donde la radiación se realiza en las moléculas orgánicas (solución problema), y la reacción sensibilizada o sensitizada que es aquella que se produce mediante la radiación sobre el material fotocatalizador [25, 26].

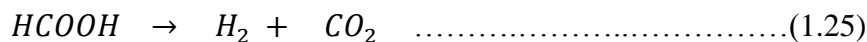
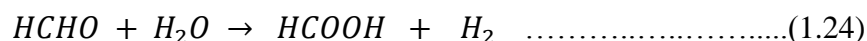
Un proceso fotocatalítico empleado para la producción de hidrógeno presenta un gran potencial de ser explotado en un futuro cercano; proceso que comienza con la formación de los portadores de carga (formación par hueco-electrón), los cuales al interactuar con el medio de reacción (compuesto orgánico en solución) y forman diferentes especies altamente reactivas (radicales libres) H^\cdot y OH^\cdot , y otras especies que se encuentran en menor proporción (radicales O_2^\cdot) pero también son especies que provocan las reacciones de oxidación o reducción en el sistema fotocatalítico, a continuación se muestran los pasos involucrados durante el proceso para la formación de estas especies químicas [26, 27].



Posteriormente a la formación de los radicales libres involucrados en el proceso fotocatalítico, estos interactúan con el compuesto orgánico involucrado en la reacción, en un proceso para la obtención de hidrógeno a estos compuestos se les conoce como sustancias agentes de sacrificio. Una manera sencilla de ejemplificar el desarrollo de la reacción fotocatalítica es tomar al agente de sacrificio más simple que pueda ser utilizada, el metanol (CH_3OH) la cual se muestra a continuación [28, 29].



Como se observa en las ecuaciones anteriores se tiene un proceso en el cual se comienza de un compuesto con presencia del grupo funcional R-OH (alcohol), el cual se descompone a la forma H-C-HO (generando desprendimiento de H); el general como su nombre la sustancia agente de sacrificio se desintegra dando lugar a la obtención de CO₂ y también H₂, sin mencionar que se regeneran las reactivas en el medio (radicales) para continuar con el proceso. En otro parte dentro del proceso las especies H-C-HO interaccionan con el agua presente en el medio (considerando la presencia del catalizador y la fuente energética luminiscente) y dan pie a la formación de ácidos carboxílicos, compuestos que también se descomponen en el proceso generando como resultado la formación de más CO₂ y también H₂ [29].



Desde la ecuación 1.13 hasta la 1.25, se muestran los pasos involucrados durante un proceso fotocatalítico para la obtención de hidrógeno. Como se ha observado el semiconductor empleado juega un papel crucial en el proceso debido a que en su superficie se lleva a cabo un intercambio de cargas que inician el proceso [30]. En general la fotocatálisis permite la obtención de hidrógeno intermolecular, induciendo la reacción de reducción de los átomos de hidrógeno en una molécula de sacrificio, esto se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y con la energía luminiscente que otorga la luz solar; claro esto dependerá del material semiconductor empleado como fotocatalizador, por que el material indicara que tipo de luz se utilizaría en el proceso

(luz visible o luz ultravioleta). Los semiconductores se clasifican en base a la facilidad que presentan la conducción eléctrica, es decir se en base de sus niveles de energía; los cuales forman bandas dentro de la estructura de la molécula, y a la distancia que presente una banda ocupada (banda de valencia) y una desocupada (banda de conducción), existirá una energía necesaria para que el paso de electrones se realice, en la Figura 1.6 se observa un esquema básico de los diferentes semiconductores empleados en la fotocatalisis [31, 32].

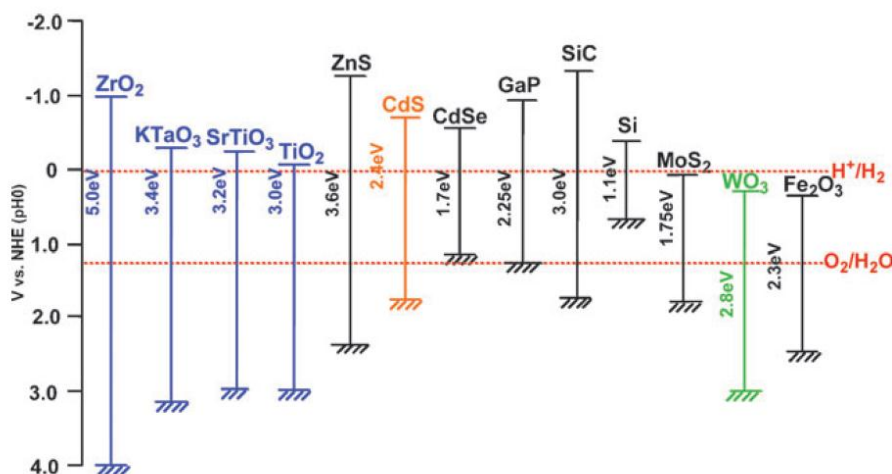


Figura 1.6. Energía de banda prohibida (eV) de diversos semiconductores [33].

Uno de los materiales semiconductores más empleados para el proceso de obtención de hidrógeno es el dióxido de titanio (TiO₂) en su fase anatasa, debido a que ha demostrado ser un excelente material fotocatalizador; pero diversas investigaciones recientes han demostrado que otros óxidos metálicos como son el ZnO o el CuO, también presentan excelentes propiedades como materiales fotocatalizadores [34, 35, 36]. A continuación se hace mención a algunas de las propiedades y características de los mismos.

1.3.1 El Óxido de Titanio (TiO₂)

Este es un material que presenta polimorfismo, es decir que tiene diferentes fases o formas, las comunes son el rutilo y el anatasa; en la actualidad el TiO₂ es el semiconductor más empleado en fotocatalisis para la degradación de contaminantes orgánicos, esto gracias a su elevada estabilidad química y su excelente comportamiento biológico. La brecha de banda del TiO₂ se encuentra alrededor de los 3.0 eV (es de 3.0 eV para el rutilo, y 3.2 eV para la fase anatasa), con lo cual el TiO₂ es

principalmente activo con la luz UV; pero también se ha demostrado que la combinación de fases, especialmente en el Degussa P-25 presenta efectos sinérgicos favorables e incrementa la actividad fotocatalítica (en mayor proporción la fase anatasa). La fotoactividad que presenta el TiO_2 , se debe a las diferentes orientaciones cristalográficas que presenta el material, lo que da lugar a generar materiales polimórficos, es decir de diferentes formas, los cuales a su vez presentan distinta actividad fotocatalítica (debido a las caras expuestas que presentan). Es cierto que la fase anatasa requiere de mayor energía para cubrir la brecha de banda que presenta (mayor que la del rutilo); pero las distintas orientaciones cristalográficas superficiales del mismo explican que al requerir una mayor energía de activación para generar la formación de los portadores de carga, existe una disminución en la recombinación de los mismos, y también se considera que el TiO_2 anatasa presenta defectos en la superficie (lagunas de banda), que son especies que facilitan la transferencia de electrones entre bandas [37].

También es importante mencionar que el TiO_2 anatasa presenta una brecha de banda indirecta menor que su brecha de banda directa; por otra parte en el caso de la fase rutilo la brecha de banda directa es muy semejante a su brecha de banda indirecta. Los semiconductores con menor brecha de banda indirecta presentan un mayor tiempo de vida en los portadores de carga en comparación al resto de los materiales, debido a que los excitones se difunden eficientemente hasta alcanzar la superficie, que es un obstáculo que debe de vencer para mejorar el proceso de la fotocatálisis [38]. Como se mencionó el TiO_2 es un material que presenta anisotropía (material del cual sus propiedades dependen de la orientación de sus planos cristalográficos), la actividad fotocatalítica de la fase rutilo se encuentra en la orientación [101], y la actividad de la fase anatasa se encuentra en la dirección [001].

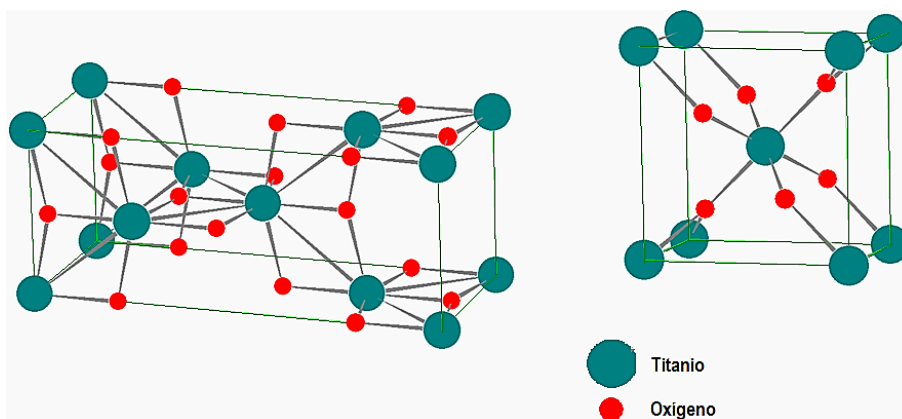


Figura 1.7. Representación de la estructura anatasa (izq.) y rutilo (der.) del TiO_2 .

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 dependen de la orientación cristalográfica del material, pero también dependen en gran medida del tamaño de partícula que presente el cristal, debido a que mientras más pequeño sea el tamaño que presentan existen una mayor área superficial expuesta y por tal motivo se tiene un mayor número de sitios activos [39]. Como ya se mencionó TiO_2 es un mineral que se encuentra de diferentes fases en la naturaleza, fase rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal centrada en caras) y fase brookita (ortorrómbica); y de las tres fases la estructura termodinámicamente más estable es la fase rutilo [40].

1.3.2 El Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor de la familia II – VI, puede generar distintas estructuras con distintas morfologías lo que provoca diferentes propiedades optoelectrónicas, este compuesto tiene una brecha de banda de 3.37 eV (transición directa) a temperatura ambiente; este mineral presenta una diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionización en su enlace, por lo cual este es el compuesto más iónico de su familia [41]. En el compuesto se genera una repulsión considerable entre sus nubes de carga, provocando que su estructura más estable sea la hexagonal, y por el estrecho de su brecha de energía prohibida el ZnO requiere de una emisión cercana a la región ultravioleta para presentar propiedades fotocatalíticas, este compuesto mantiene una conformación tetraédrica típica de un enlace covalente con hibridación sp^3 , el cual es característico de un compuesto con carácter sustancialmente iónico. El ZnO al igual que el TiO_2 es un compuesto que presenta polimorfismo es decir distintas fases, una de ellas es la estructura hexagonal conocida como wurtzita es la estructura más estable termodinámicamente (estructura más común presente en la naturaleza), y también presenta una fase cúbica centrada en caras que se obtiene a temperatura superior a los 820 K, la cual es nombrada como blenda de zinc [42]. Como se mencionó previamente el ZnO es un compuesto altamente iónico y su forma más estable es la hexagonal, por lo cual sus átomos se encuentran lo suficientemente alejados entre sí para generar una compensación de repulsiones, por lo cual cada átomo de zinc se encuentra rodeado por 4 átomos de oxígeno (formando un tetraedro) y de igual manera cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por 4 átomos de zinc (Figura 1.8), lo que forma de manera alternada una formación de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc, provocando un eje de dirección vertical c con un desplazamiento entre planos de 0.38c [42, 43].

El óxido de zinc (ZnO) es un material interesante gracias a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas; al igual que el TiO_2 , las propiedades fotocatalíticas del ZnO dependen de las características morfológicas del mismo, es decir de las caras expuestas de este semiconductor. De las caras expuestas en la estructura wurtzita, la que se encuentra en la orientación $[0001]$ es la que presenta las mayores propiedades fotocatalíticas de este compuesto; y en el caso de la fase blenda de zinc, la orientación $[111]$ es la orientación que presenta las mejores propiedades fotocatalíticas [43].

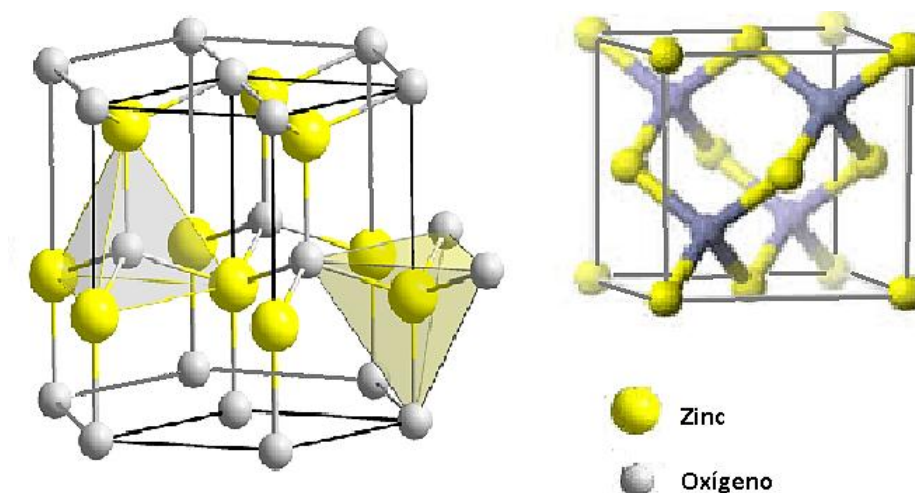


Figura 1.8. Representación de la estructura hexagonal (izq.) y cúbica (der.) del ZnO .

Como se mencionó previamente la fase wurtzita es la forma predominante en la que se encuentra en la naturaleza, pero mediante diferentes métodos de síntesis el ZnO puede dar lugar a la formación de estructuras con morfologías específicas, como son las nanopartículas, nanovarillas, nanofibras, nanotetraedros, entre otras formas; lo cual cambia notablemente las propiedades óptico – luminiscentes de este compuesto, esto gracias a que los materiales a escalas nanométricas presentan una disminución en su tamaño, lo cual genera un mayor número de caras expuestas (incremento del área específica) lo que modifica sus propiedades químicas y de igual manera se tiene una disminución de los niveles energéticos que se atribuyen a efectos de confinamiento cuántico [44, 45]. Los materiales de ZnO presentan un gran potencial debido a al tamaño de su brecha de banda, pero también es de gran interés debido a que el excitón que generan presenta un ligando de Frenkel, es decir un ligando fuerte (60 meV); que le da una mayor posibilidad a que se lleve a cabo el transporte de energía de excitación a través del cristal. Este tipo de fenómenos en un material semiconductor incrementan notablemente sus propiedades ópticas – luminiscentes, y por tal motivo sus capacidades fotocatalíticas [46, 47].

1.3.3 El Óxido de Cobre II (CuO)

En la actualidad existen dos tipos de óxido de cobre conocidos; el óxido de cobre (I) rojo o amarillo Cu_2O y también llamado óxido cuproso, y el óxido de cobre (II) negro CuO y también nombrado óxido cúprico; en ambos casos los átomos de cobre interaccionan con el oxígeno del aire, pero la formación del Cu_2O se ve favorecida a elevadas temperaturas (cerca de los 1470 K), y la obtención del CuO se logra con la reducción del Cu^{2+} empleando soluciones acuosas de carácter alcalino con temperaturas alrededor de los 430 K. Para la obtención de los óxidos de cobre, existen dos tipos de coordinación entre los átomos de cobre y de oxígeno, la interacción plana para el Cu^{1+} , y una interacción de manera piramidal para el Cu^{2+} [48]. Con base en las coordinaciones que puede presentar el cobre con el oxígeno, se conoce hoy en día que el Cu_2O por su interacción planar presenta una estructura cristalina cubica centrada en cara, mientras que el CuO por su conformación tetragonal la estructura cristalina que conforma es monoclinica centrada en el interior [49]. Al mostrar diferente estructura cristalina, el tamaño de la brecha de banda es distinto en cada caso, el Cu_2O presenta una brecha de banda de 2.2 eV de transición directa, el CuO presenta una brecha de banda de 1.7 eV de igual forma en transición directa; lo cual implica que para llevar a cabo la formación de los portadores de carga, este compuesto requiere de una emisión luminiscente dentro de la región visible para la excitación del semiconductor [50].

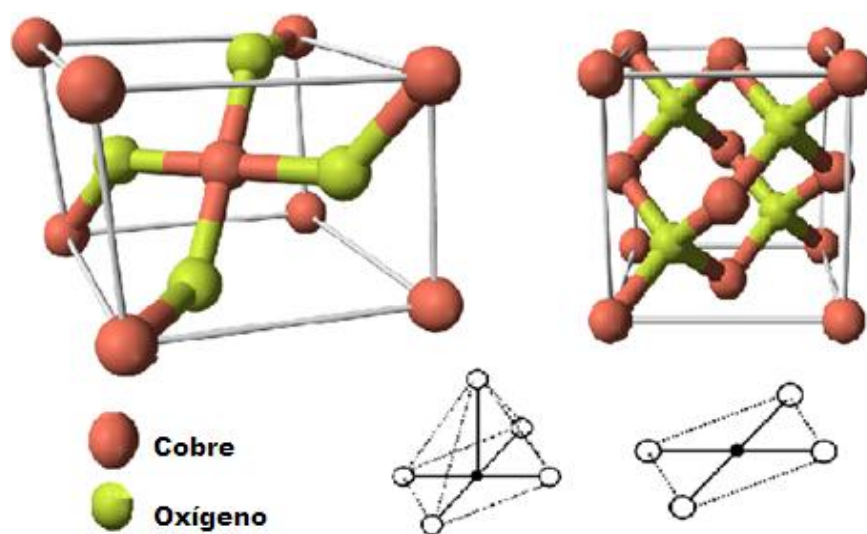


Figura 1.9. Representación de la estructura Monoclinica del CuO (izq.) y estructura Cubica del Cu_2O (der.).

Como se ha mencionado previamente, la actividad fotocatalítica de un semiconductor está estrechamente relacionada con la morfología que dicho material presente, y de las caras expuestas que se tengan; en el caso del CuO no es la excepción, porque la dirección cristalográfica que presenta las mejores propiedades fotocatalíticas es la [110] [51]. También al igual que el ZnO, el CuO puede variar su morfología y su tamaño en relación al método de síntesis empleado, por ejemplo con un método solvo - hidrotermal se obtienen nanopartículas de CuO [52], pero utilizando ciertos aditivos durante la síntesis (etanol, NaOH, entre otros) o compuestos tensoactivos (CTAB) en un proceso hidrotermal, se obtienen como resultado nanoesferas, nanovarillas, nanotubos, entre otros [53].

Como se ha mencionado un óxido de metal que se encuentra a nanoescala presenta propiedades físicas y químicas más atractivas para aplicaciones tecnológicas que este tipo de materiales de tamaño a microescala, y el CuO en tamaños manométrico es utilizado en baterías, supercapacitores, sensores, celdas solares, fotodetectores, catálisis, entre otras aplicaciones. Como se mencionó previamente la excitación de este semiconductor se lleva a cabo con una emisión luminiscente dentro de la región visible del espectro electromagnético, lo cual genera que el CuO presenta propiedades luminiscentes con emisiones dentro del intervalo de la región visible que va desde los 489 nm a los 606 nm [54].

1.3.4 Nanoestructuras de materiales semiconductores

Desde sus inicios la fotocatalisis heterogénea ha reportado diferentes variables que están involucradas en su eficiencia, pero hay un factor que siempre debe de ser tomado en cuenta el semiconductor empleado en el proceso; hay que tener presente que la eficiencia del material depende directamente de la brecha de energía del mismo, pero también está en función de su estructura cristalina, la morfología que presente, y de igual manera de su área superficial (sitios activos). Todos estos factores deben de ser considerados para que el semiconductor empleado en un proceso fotocatalítico entregue una mayor actividad, por lo cual es conveniente tener presente que un método de síntesis puede dar lugar a diferentes morfologías y tamaños de partícula [55].

Los nano materiales son clasificados con base a las propiedades y las estructuras que presenta, una de ellas es la dimensión cero (0D) que está constituida por nano estructuras esféricas, este tipo de materiales suelen poseer una elevada superficie específica y un gran tamaño de poro (volumen y diámetro de poro); dichas propiedades y características estructurales incrementan notablemente las

capacidades de recolección de luz, y se considera que dimensión cero porque no se tiene definida una dirección cristalográfica específica. También existen las partículas denominadas estructuras unidimensionales (1D); tales como son las fibras, tubos y varillas, que poseen propiedades y ventajas únicas para reacciones fotocatalíticas debido a que su gran relación de volumen – superficie genera una disminución en la recombinación del par hueco – electrón; además de una elevada transferencia de los portadores de carga, se les denomina unidimensionales porque presentan una gran preferencia hacia una dirección cristalográfica específica [34, 37].

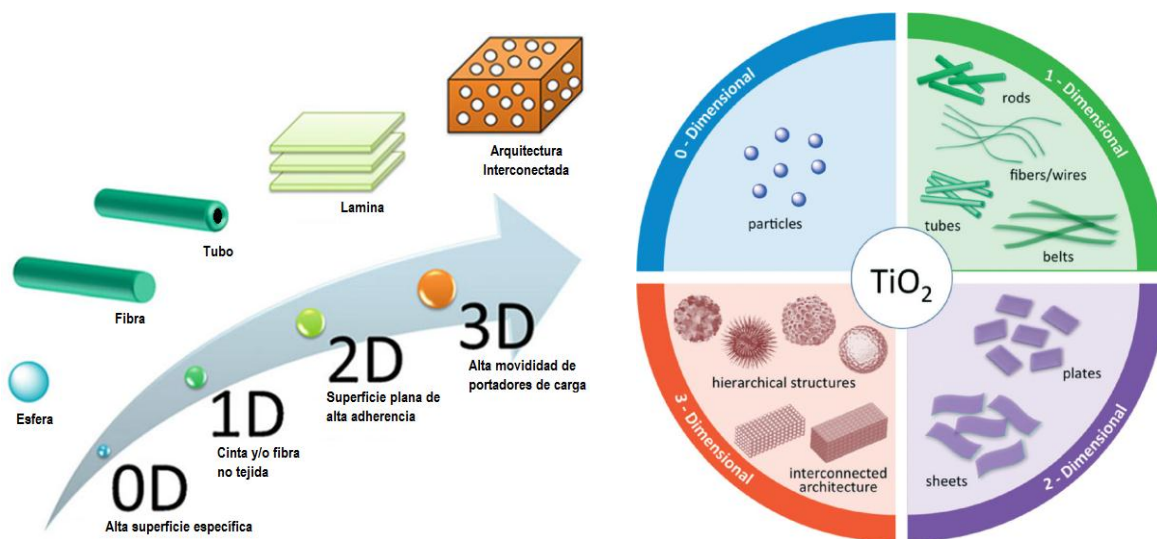


Figura 1.10. Representación de las dimensiones estructurales de los nanomateriales [37].

También dentro de las diferentes dimensiones estructurales se encuentran materiales de forma escamosa nanométrica, o con forma de superficie plana (2D); este tipo de compuestos son de elevada superficie y alta relación de aspecto físico, su espesor es pequeño (entre 1 – 10 nm) y su tamaño lateral alcanza tamaños micrométricos. Estas características proporcionan una excelente adherencia a sustratos y moléculas orgánicas, de igual manera muestran propiedades fotocatalíticas; la combinación de su actividad fotocatalítica y la elevada superficie elevan la actividad fotocatalítica formando láminas (una sobre otra) de forma de nanoplacas, y normalmente se constituyen por un método hidrotermal en un medio alcalino y un tratamiento térmico posterior. Por último existen diversas estructuras morfológicas (3D), que son compuestos interconectados de gran porosidad con un gran potencial de presentar materiales con diferentes aplicaciones; el volumen presente proporciona una ventaja significativa en las vías de difusión eficaces para distintos huéspedes (como agentes contaminantes), esta estructura no solo incrementa la movilidad de portador de carga,

sino también incrementa la actividad catalítica al incorporar diversos materiales sobre su superficie (ocupar el papel de soporte) [34, 37, 55].

1.4 Materiales Mesoporosos

Un material poroso es aquel que posee un espacio vacío o hueco dentro de su estructura, además son capaces de adsorber líquidos o gases; estos materiales se pueden producir de forma natural o de manera sintética y también se puede medir su porosidad y permeabilidad. El tamaño y forma de un poro en un objeto depende del grado de compactación, es decir un material que contenga una elevada compactación disminuye significativamente la porosidad presente mediante la reducción del tamaño de los poros. La porosidad en un material se obtiene mediante el cálculo del volumen vacío entre el volumen del material; además la permeabilidad se refiere a la cantidad de aire, agua o gas que el material poroso puede absorber en un momento específico y la rapidez con la que fluye, un material altamente compactado y ordenado no permite un flujo rápido [56, 57].

Según la clasificación de la IUPAC para los materiales porosos, aquellos materiales que tienen un diámetro de poro menor de 2 nm se le conoce como materiales microporosos; y materiales que se les denomina macroporosos son aquellos los que tienen un diámetro de poro mayor a los 50 nm; y los materiales mesoporosos son aquellos materiales que contienen poros con diámetros entre los 2 nm y 50 nm (20 Å y 500 Å), sin importar el ordenamiento o desordenamiento en la estructura [57, 58].

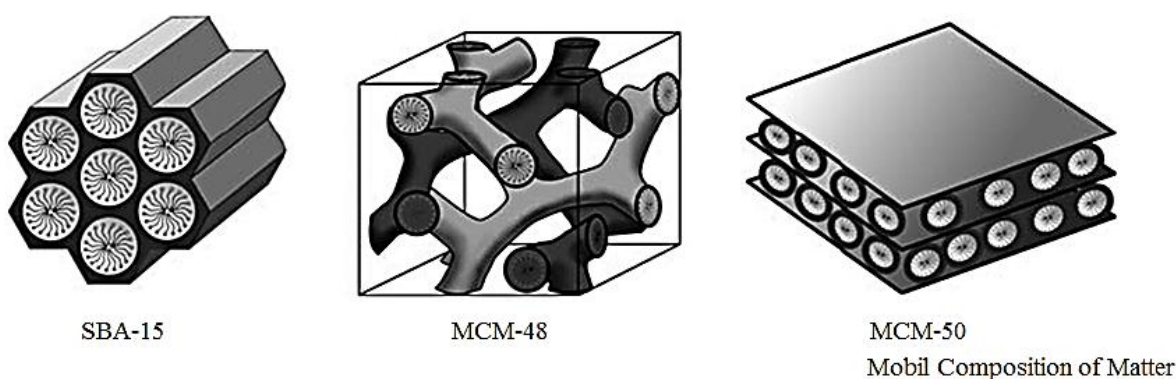


Figura 1.11. Representación de la estructura de diferentes materiales mesoporosos [59].

Los materiales mesoporosos típicos o tradicionales son aquellos que incluyen algunos tipos de sílice o alúmina que tienen poros finos de tamaño similar; de igual manera los

óxidos de algunos metales (titanio, cerio, estaño, etc.) presentan las características de este tipo de materiales. Entre estos materiales destacan aquellos cuyas estructuras están constituidas por un sistema poroso con cavidades pseudoesféricas conectadas entre sí por distintas configuraciones de poros descritos como canales cortos o incluso ventanas o capas; y también dentro de este tipo de materiales se encuentran estructuras porosas de óxido de silicio con un arreglo pseudo hexagonal con un tamaño de poro grande como son las MCM-41 y las SBA-15 [59].

1.4.1 Materiales Mesoporosos SBA-15

Dentro de los materiales mesoporosos, existe un compuesto de origen sintético con porosidad con estructura pseudo hexagonal y gran tamaño de poro, conocido como SBA-15; este material está constituido por óxido de silicio en más del 99 % del compuesto y en menor proporción al 1 % por óxido de sodio. A condiciones normales de presión y temperatura es un sólido blanco inodoro, y presente en solución acuosa (1 %) mantiene un carácter básico, además es insoluble en agua o aceite. También presenta excelentes propiedades texturales como una elevada área superficial (alrededor de 850 m²/g), y un gran tamaño de diámetro de poro (entre 4 nm y 30nm), además presenta paredes gruesas, volumen de poro grande y excelente resistencia a la compresión [58, 60].

Este material es sintetizado bajo condiciones fuertemente ácidas para generar mesofases hexagonales altamente ordenadas formadas por un bloque de silicio empleando el Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como director de la estructura o tensoactivo. El mecanismo de síntesis se lleva a cabo en una solución acuosa con carácter ácido, en donde la parte hidrófila de los monómeros del tensoactivo se colocan hacia el exterior, mientras la parte hidrofóbica forma el centro o núcleo de la micela de tensoactivo, esto hasta alcanzar una concentración miscelar crítica. Posteriormente las micelas mantienen un comportamiento de tipo cilíndrico (formación del cristal líquido) y esto da paso se consigue el arreglo pseudo hexagonal del material. Después se lleva a cabo la incorporación de los silicatos alrededor de la estructura (formando tubos de silicato alrededor de los cilindros miscelares) dando como resultado la formación de arreglos hexagonales. Para concluir se lleva a cabo la calcinación del compuesto para remover la presencia del tensoactivo, dejando los cilindros de silicato vacíos, concluyendo con la formación de la estructura del material SBA-15 [58].

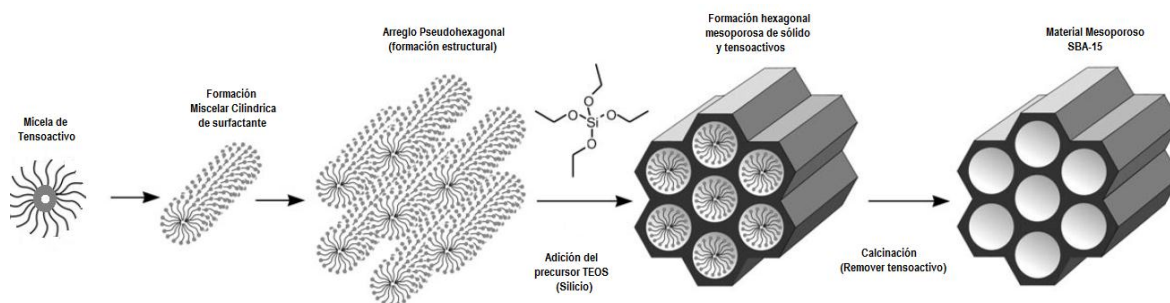


Figura 1.12. Esquema de síntesis de un material mesoporoso SBA-15 [59].

El material SBA-15 tiene una estructura semejante a la que presenta el MCM-41, la principal característica que los distingue es que la SBA-15 cuenta con microporosidad entre sus canales mesoporosos que se generaron durante el proceso de calcinación, por qué parte de los grupos hidrofílicos del tensoactivo (óxido de etileno) quedó atrapado en las paredes silíceas; además también la SBA-15 tiene mejor estabilidad térmica gracias a que el espesor de sus paredes es grande [59, 60].

1.5 El uso de moléculas de sacrificio

Dentro de los procesos fotocatalíticos para la obtención de hidrógeno, actualmente se encuentran los sistemas basados en la disociación de la molécula de agua o water splitting (división del agua) empleando fotocatalizadores de TiO_2 modificados con distintos metales de transición (Pt, Pd, Au, Ag, entre otros), lo cual causa como efecto la disminución el tamaño de su brecha de banda por la generación de sitios interbanda. También debido a la incorporación de dichos metales, la energía de excitación del semiconductor se ve desplazada de la región ultravioleta hacia la región visible del espectro electromagnético; este proceso se basa en la descomposición química de la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno pero se presentan una serie de limitaciones durante el proceso, la primera es que al disociar la molécula de agua requiere de una elevada energía ($+ 237 \text{ KJ} / \text{mol}^{-1}$) y no es fácil obtener dicha energía, de igual manera cuando el proceso logra la división de la molécula este sistema mantiene mucha energía lo cual provoca una recombinación entre el O_2 y el H_2 producidos (generando nuevamente agua), y por último el recordar que como la brecha de banda del semiconductor disminuyó y existe una mayor recombinación del par hueco – electrón lo que disminuye la eficiencia del sistema, factores que convierten a esta alternativa en un proceso complicado y difícil de realizar [23, 31, 32].

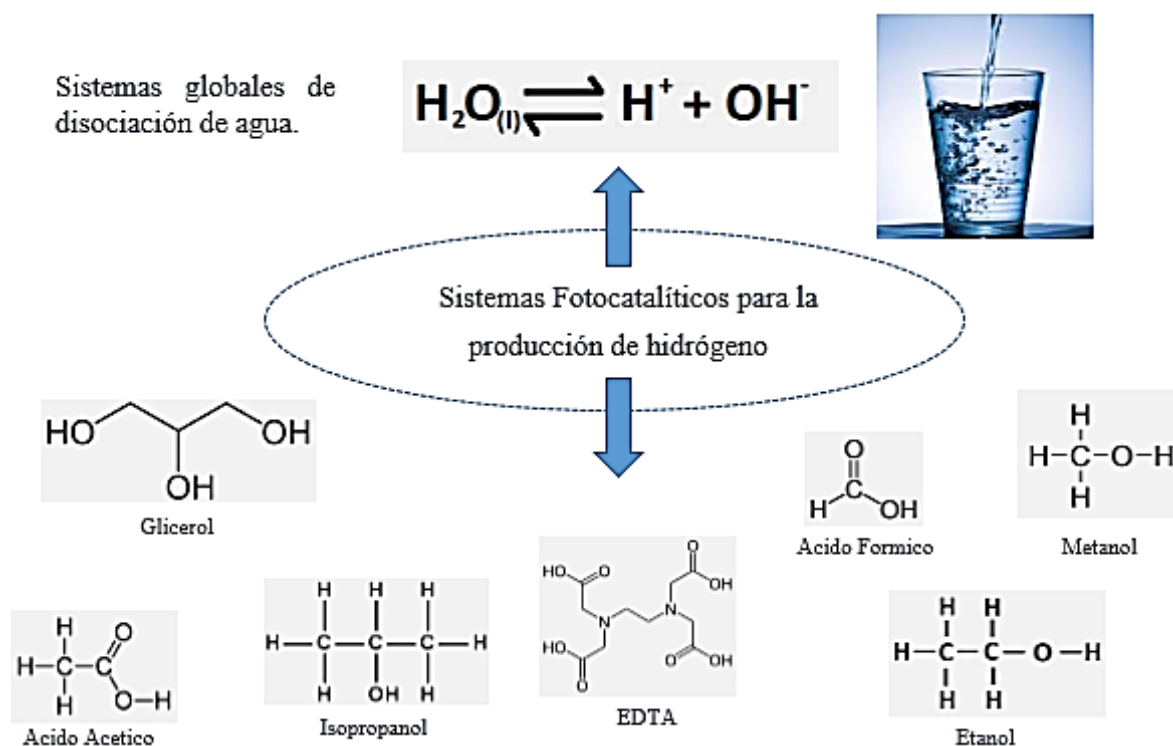


Figura 1.13. Sistemas fotocatalíticos para la obtención de hidrógeno.

Otra variable de un proceso fotocatalítico para la obtención de hidrógeno es el emplear compuestos orgánicos disueltos en agua como agentes de sacrificio o donadores de H_2 , la característica de este tipo de compuestos es la presencia del grupo funcional OH (característico de alcoholes). Uno ellos es el metanol que es la molécula de sacrificio más sencilla, y el esquema de reacción que lleva a cabo se describió previamente en este capítulo dentro de las ecuaciones 1.18 a 1.23, proceso que es semejante al que realizan el resto de las moléculas de sacrificio, con la diferencia que al ser compuestos más complejos involucran un mayor número de pasos durante su descomposición por considerar su fraccionamiento a moléculas de menor tamaño [18, 23, 29].

1.5.1 El glicerol como molécula de sacrificio

Una de estas moléculas de sacrificio es el glicerol que es un compuesto gaseoso incoloro, inodoro y que en combinación con el agua forma un líquido viscoso con sabor dulce, y también es conocido como glicerina o 1, 2, 3-propanotriol. Este compuesto es útil en las industrias alimenticias, cosméticas, farmacéuticas, debido a que es un orgánico versátil fácil de incluir en diversas reacciones químicas como disolvente, conservador o como humectante; el glicerol posee tres grupos hidroxilo

alcohólicos hidrófilos, los cuales le otorgan una excelente solubilidad en el agua, o con otros alcoholes, además su molécula es altamente flexible porque forma enlaces de hidrógeno de forma intramolecular e intermolecularmente [17, 21].

Tabla 1.1. Principales propiedades físico-químicas del glicerol a 290 K.

Propiedad	
Fórmula Química	$C_3H_5(OH)_3$
Masa Molecular	92.0938 g/mol
Densidad	1.261 g/cm ³
Viscosidad	1.5 Pa s
Punto de Fusión	291 K
Punto de Ebullición	560 K
Energía Interna	4.32 Kcal/g
Tensión Superficial	64.0 mN/m

Como se mencionó previamente en este capítulo, una de las maneras de generar hidrógeno hoy en día es el emplear el proceso de Fischer Tropsch con glicerol, en fase gaseosa o fase líquida (descritos en las ecuaciones 1.11 y 1.12), empleando catalizadores de Pt-Re a elevadas condiciones de operación y con bajas eficiencias durante el proceso [17]. Diversos trabajos de investigación han desarrollado procesos fotocatalíticos empleando glicerol como molécula de sacrificio para la obtención de hidrógeno, en 2012 Skaf D. W. y col. trabajaron con un sistema fotocatalítico de glicerol en agua con semiconductores de Pt/TiO₂ y CuO_x/TiO₂ (1.25 % peso del metal) con 313 K de temperatura y presión atmosférica; emplearon 250 ml de solución al 5 % peso y 585 mg de catalizador en reacciones por 1200 min (20 hrs); en donde se obtuvieron 70 % de H₂ alimentado en el caso del Pt/TiO₂, y un 60 % de H₂ para el caso del CuO_x/TiO₂ [19].

También en 2014 Ruixia Liu y col. desarrollaron un proyecto de producción de hidrógeno utilizando glicerol en agua con catalizadores de Ni_x/TiO₂ (10 % peso), en evaluaciones fotocatalíticas a 323 K y 1 MPa de presión; la solución empleada en la reacción fueron 50 ml de los cuales 2 ml son de glicerol por cada 10 ml de agua, se emplearon 20 mg de catalizador en cada evaluación durante 240 min (4 hrs) y generando como máximo 6.6 μmol g⁻¹ mol⁻¹ [61]. Por último en el año 2015 Mikołajczyk Katarzyna y col. realizaron la investigación del desarrollo fotocatalítico para la obtención de hidrógeno, empleando glicerol como molécula de sacrificio en una solución acuosa (4.5 % peso) y utilizando catalizadores de Pt/TiO₂ y Pd/TiO₂ (0.1, 0.5 y 1 % peso metal), las reacciones se desarrollaron a 330 K y presión atmosférica

durante 180 min (3 hrs) y empleando 15 ml de solución y 70 mg de catalizador; generando como mejor resultado 17.35 $\mu\text{mol} / \text{g h}$ (para el 0.1 Pt/TiO₂) de H₂ y 13.41 $\mu\text{mol} / \text{g h}$ (para el 0.1 Pd/TiO₂) de H₂ para el segundo caso [62].

1.5.2 Reacciones en la descomposición del glicerol

Diversos trabajos de investigación han reportado la descomposición de la molécula de glicerol para diversos fines científicos, entre ellos la generación de hidrógeno; uno de estos trabajos fue el desarrollado por Prati L. y col. en 2009 [63], quienes emplearon este compuesto en una oxidación selectiva para la generación de ácidos carboxílicos (Ácido Oxálico) de gran interés industrial, el mecanismo que proponen pasa por la formación de aldehídos (en un caso) y la formación de cetonas (en otro caso), pero al final se consigue llegar al mismo producto resultante.

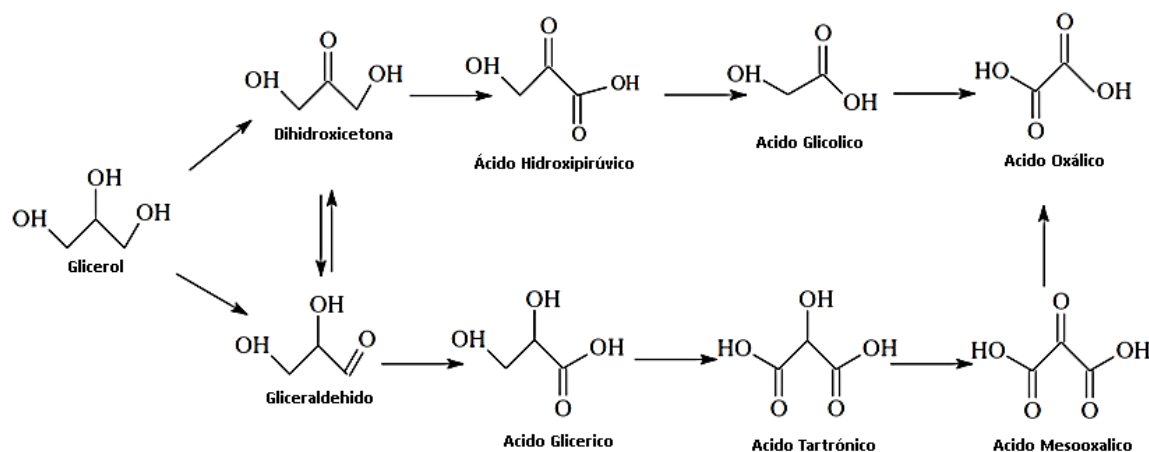
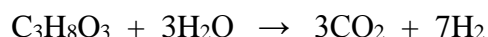


Figura 1.14. Esquema de oxidación selectiva del glicerol [63].

Otros estudios que tratan la descomposición selectiva de la molécula de glicerol son el estudio de Jiang Xiaoliang y col. en 2015 [64] y la investigación de Shin-ichiro F., y col. en 2016 [65], trabajos que en lugar de buscar un compuesto de interés industrial, hablan sobre la producción fotocatalítica de glicerol empleando semiconductores de TiO₂ modificados mediante la incorporación de metales de transición (Pt y Ni según cada trabajo); en ambos casos se parte del glicerol como compuesto problema y se emplea la reacción de Fischer Tropsch (ecuación 1.11 del Capítulo 1) para reducir el compuesto hasta conseguir H₂ y CO₂ como productos resultantes.



Otra investigación que se basa en la conversión fotocatalítica de glicerol es el realizado por Chong Ruifeng y col. en 2014 [66], en el cual se hace énfasis en el uso de fotocatalizadores de TiO_2 modificados con diversos metales de transición (Pt, Ni, Cu, Rh); y este equipo de trabajo muestra que la molécula de glicerol tiende a fraccionarse dando lugar a la formación de hidroxí - acetaldehídos que a su vez interaccionan con el medio de reacción y se descomponen hasta conseguir la formación de hidrógeno y CO_2 como productos resultantes.

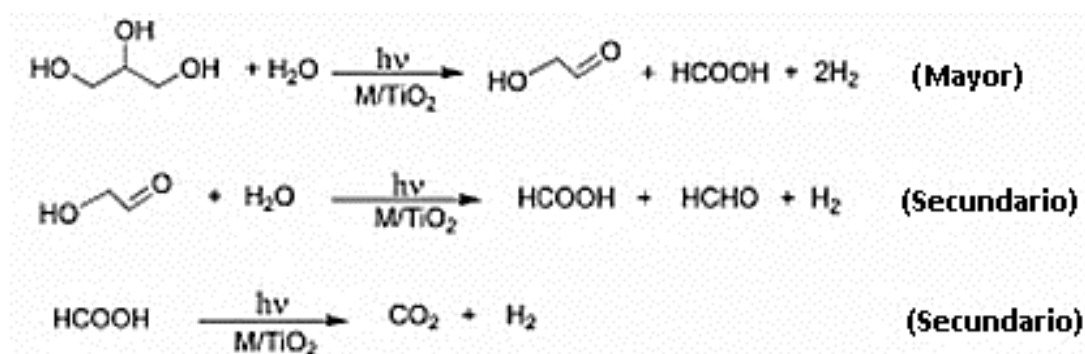


Figura 1.15. Esquema de la reducción del glicerol para la obtención de hidrógeno [66]

En base a los trabajos de investigación anteriormente mencionados es posible afirmar que la mayor cantidad posible de hidrógeno que se obtiene será en aquel momento cuando la molécula de glicerol se consume en su totalidad durante la reacción, y debido a que la energía (termodinámicamente) que se requiere para descomponer el glicerol es mucho menor que la energía que se necesita para disociar la molécula de agua y generar hidrógeno, por lo cual casi en su totalidad el hidrógeno obtenido durante este proceso proviene de la descomposición fotocatalítica del glicerol.

Para el sistema de evaluación fotocatalítica que examina la descomposición completa (hasta la mineralización total) de la molécula de glicerol; y particularmente para este proyecto, se observa que el esquema de reacción propuesto por Jedsukontorn T. y col. (2016) [67] presenta la formación de diversos derivados del glicerol, los cuales son los diversos subproductos involucrados en esta reacción de degradación de la molécula. Para los cuales se muestra un exceso en la presencia de radicales OH^\bullet en el medio debido a la interacción de los OH^- del medio y los h^+ generados por el sistema; dentro de los derivados se encuentran cetonas (dihidroxiacetona), aldehídos (glicerinaldehído), ácidos carboxílicos de cadena corta (ácido fórmico y/o ácido glicólico) y ácidos carboxílicos de cadena larga (ácido hidroxipirúvico y/o ácido glicérico).

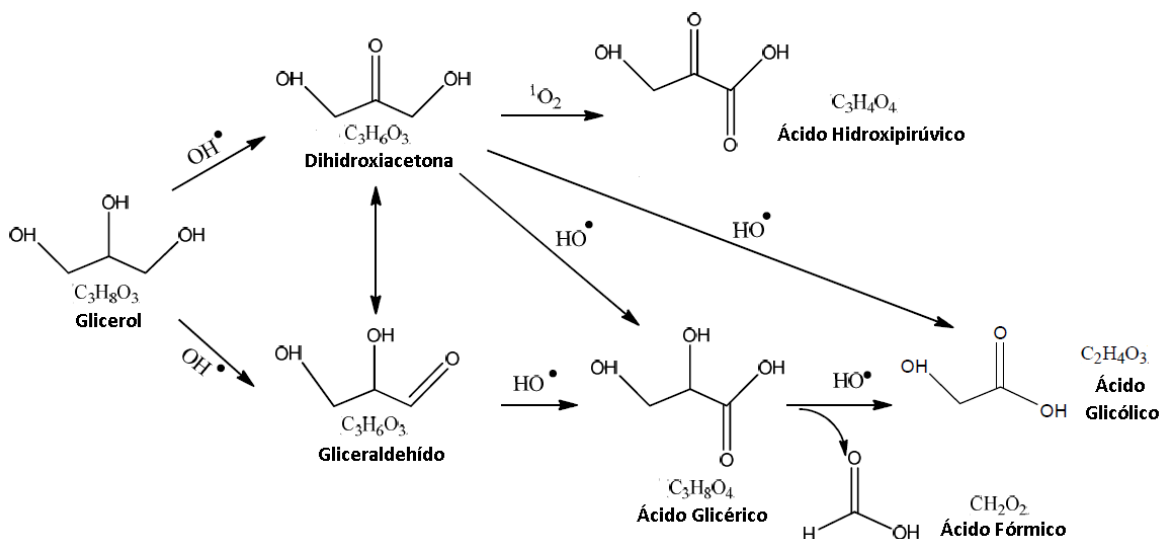


Figura 1.16. Subproductos formados durante la descomposición de la molécula de glicerol durante el análisis fotocatalítico [67].

En el presente se utilizaron diferentes semiconductores fotocatalizadores, que dependiendo de sus distintas propiedades superficiales la cinética de descomposición toma diversos aminos de reacción.

CAPITULO 2

Objetivos e Hipótesis

*El trabajo no es solo lo que uno sabe sino lo que uno es.
Anónimo.*

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo General

Desarrollar un proceso fotocatalítico para la obtención de hidrógeno empleando glicerol como molécula de sacrificio; y utilizando fotocatalizadores de TiO_2 , ZnO y CuO a diferentes relaciones molares soportados en un material mesoestructurado SBA-15.

2.1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar fotocatalizadores de TiO_2 , ZnO y CuO a diferentes relaciones molares soportados en materiales mesoporosos del tipo SBA-15.

Caracterizar los materiales catalizadores por diversas técnicas: DRX, Fisisorción de N_2 , microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de UV-Vis, FTIR y Raman.

Realizar evaluaciones fotocatalíticas para la obtención de hidrógeno llevando la molécula glicerol a una mineralización total en óptimas condiciones de reacción.

2.2 Hipótesis

Las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores de TiO_2 , ZnO y CuO se verán mejoradas al incorporarse en un material mesoporoso con pseudordenamiento (tipo SBA-15) debido al incremento de sitios activos catalíticamente en la superficie del material semiconductor. Al aumentar el número de sitios de reacción posibles se obtendrá una mejora en la producción fotocatalítica de hidrógeno con los materiales sintetizados (soportados); esto en comparación con los óxidos metálicos fuera de un soporte; y también se estima que la molécula de glicerol cumplirá satisfactoriamente el papel de molécula de sacrificio dentro de una reacción de fotocatalisis heterogénea.

CAPITULO 3

Procedimiento Experimental

Entréguese por completo a todo lo que haga. Hacer las cosas en serio es divertido.
Wynton Marsalis.

3.1 Metodología Experimental

Para la síntesis de los soportes de los fotocatalizadores propuestos en este proyecto se utilizó un método de síntesis por autoensamble en un proceso sol – gel para la SBA – 15, proceso reportado previamente en trabajos de investigación anteriores [58, 60]. El agente director de estructura empleado fue el tensoactivo Pluronic – 123 ((PPO)₂₀ (PEO)₇₀ (PPO)₂₀, PM=5800 g/mol, Aldrich) y el tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) como fuente de silicio. Posteriormente para llevar a cabo la incorporación de los óxidos metálicos se manejó una relación molar de SiO₂/M⁺O, considerando como primer punto contar con un material que presente una relación molar equitativa (es decir 1:1), después se propuso el utilizar las siguientes relaciones molares de 1.0, 2.0 y 0.5; en donde M⁺ corresponde a Ti, Zn y Cu, y la relación molar de 2.0 es la que representa la mayor cantidad de óxido de silicio, y la relación de 0.5 representa la menor relación.

La incorporación de los óxidos metálicos a la estructura mesoporosa de la SBA-15 se llevó a cabo mediante el método de injerto químico post-síntesis, el cual consiste en el secado previo de la SBA-15, posteriormente se coloca en una solución de etanol con el precursor del metal correspondiente; para la Ti-SBA-15 se utilizó isopropóxido de Titanio (IV) al 97% de Sigma-Aldrich, en el caso del Zn-SBA-15 se empleó acetato de Zinc de Sigma-Aldrich, y también para el caso del material Cu-SBA-15 se recurrió al acetilacetionato de cobre al 97 % de Sigma-Aldrich. En todas las síntesis se emplearon 100 ml de etanol absoluto por gramo de SBA-15 utilizados y la cantidad necesaria para cumplir con las relaciones molares anteriormente mencionadas, se mezclaron a agitación constante durante 480 min (8 hrs) y temperatura ambiente; después la mezcla se filtra a vacío y el sólido recuperado se calcina a 823 K por 360 min (6 hrs).

3.1.1 Síntesis de material mesoporoso SBA-15

Se utilizó un material tipo SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous No 15) como soporte de los catalizadores utilizados como fotocatalizadores, para sintetizarlo se recurrió a un recipiente hermético de teflón, al cual se le adicionó una mezcla de 474 ml de solución 2 M de HCl (Sigma Aldrich al 37 %), con 26 ml de agua des-ionizada y 16 g de Pluronic-123; esta mezcla se mantendrá con agitación constante (500 RPM) a temperatura ambiente durante 60 min (1 hora); posteriormente se coloca el recipiente cerrado en un baño maría (310 K) manteniendo la agitación constante durante una hora adicional o hasta que la se tenga una disolución completa del sólido en nuestra solución. Después a esta nueva solución completamente homogénea se le adiciono 32 g de TEOS (tetraetilortosilicato al 98 % de Sigma Aldrich) líquido gota a gota y conservando la agitación constante y a la misma temperatura del baño maría (310 K), esta nueva composición se mantendrá bajo agitación y a baño maría por 1440 min (24 hrs) más (mantener el recipiente completamente cerrado), después se colocara el recipiente cerrado (con la mezcla) en el interior de una estufa a 370 K durante 4320 min (72 hrs) adicionales [60].



Figura 3.1. Proceso de síntesis de un material mesoporoso SBA-15

La solución se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, después se filtra y lava con abundante agua desionizada, la muestra se seca durante 720 min (12 hrs) a 370 K. Por último se realiza la calcinación del compuesto para la remoción del complejo orgánico en una mufla con un flujo de aire (100 ml/min), manteniendo la siguiente programación de calentamiento: se comienza con 290 K y a una velocidad de

0.8 K/min se llega a una temperatura de 390 K, posteriormente esta temperatura se mantiene constante durante 120 min (2 hrs), después con una velocidad de 0.9 K/min se llega a 820 K, la cual se mantuvo constante durante 360 min (6 hrs) más, por último se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente [60].

3.1.2 Incorporación de Ti, Zn y Cu al material SBA-15

Para llevar a cabo la incorporación de las especies metálicas a la estructura mesoporosa de la SBA-15, se realizó el proceso de injerto post síntesis el cual comienza con la eliminación de la humedad del material de silicio secando a una temperatura constante de 390 K durante 720 min (12 hrs). Se utilizó el precursor adecuado en cada caso y en las proporciones requeridas para mantener las relaciones molares de 1.0, 2.0 y 0.5; la fuente de titanio empleada fue el isopropoxido de titanio (IV) al 97 % de Sigma Aldrich (para la Ti-SBA-15); en un segundo caso se empleó acetato de zinc de Sigma Aldrich (para el caso de la Zn-SBA-15); y por último también se utilizó acetilacetato de cobre al 97 % Sigma-Aldrich (para el caso del Cu-SBA-15), los cuales se disolvieron en etanol absoluto. La mezcla se mantiene en agitación constante por 480 min (8 hrs) a temperatura ambiente, posteriormente se filtra y se seca, el sólido recuperado en este paso se calcina a 823 K (conservando el proceso de calcinación de la SBA-15 descrito anteriormente).



Figura 3.2. Secado y calcinación posterior a la incorporación metálica a la SBA-15.

Para verificar la incorporación de los óxidos metálicos a la estructura mesoporosa, se recurrió a emplear diversas técnicas de caracterización; las cuales permitieron corroborar la estructura característica de un SBA-15. Para tener el análisis textural y

estructural de los materiales se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX), Reflectancia Difusa de UV-Vis (DR-UV-Vis), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Fisisorción de N₂, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Elemental (EDS); las cuales se realizaron tanto al soporte SBA-15 y a los catalizadores incorporados en el soporte (M⁺)-SBA-15.

3.2 Caracterización estructural y textural

Para conocer las características de los materiales (fotocatalizadores) de interés para el proceso, se les realizaron distintas pruebas de caracterización para verificar sus propiedades, por ejemplo la Difracción de Rayos X (DRX) es de utilidad para conocer la estructura cristalina del material, la fisisorción de N₂ no proporciona información sobre el tamaño de poro y área específica de la superficie, con la espectroscopia de infrarrojo (FTIR) es posible la identificación de los grupos funcionales característicos del compuesto mediante vibraciones atómicas elásticas; también la espectroscopia de RD-UV-Vis sirve para obtener un estimado del band gap de los semiconductores, de igual forma la espectroscopia Raman es útil en la identificación las señales características de vibración inelástica (Stokes y Antistokes) de los materiales y para finalizar el análisis mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) nos proporciona información sobre la identificación de morfología de estos compuestos.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los materiales sólidos pueden clasificarse según la distribución interna que presenten, en cristalinos que son aquellos materiales que mantienen una distribución ordenada o regular de átomos; y materiales amorfos que son aquellos que no poseen una estructura atómica definida. Los materiales cristalinos a su vez se dividen en materiales monocristalinos que presentan una dirección de crecimiento establecida y materiales policristalinos que son los que poseen estructuras definidas pero de tamaños y orientación irregular, es decir crecen en diferentes direcciones cristalográficas [68]. Los rayos X son radiación electromagnética invisible al ojo humano y capaz de atravesar la materia, presentan una longitud de onda dentro del intervalo de 1×10^{-3} nm hasta 1 nm (0.1 Å hasta 100 Å), lo cual los hacen adecuados para aplicarse en estudios de análisis estructural de muestras de sólidos (soportes y catalizadores); normalmente estas emisiones surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica principalmente producido por desaceleraciones de electrones [69, 70].

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que utiliza un haz de rayos X que al entrar en contacto con los planos de un cristal el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos, y por esta difracción da lugar a patrones de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos de dichos cristales. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal provoca un fenómeno de interferencia, que proporciona información en un patrón, el cual se puede observar mediante aspectos diferentes pero complementarios que ofrecen información sobre el sistema cristalino. La intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones en la red que indica la estructura interna del cristal [69].

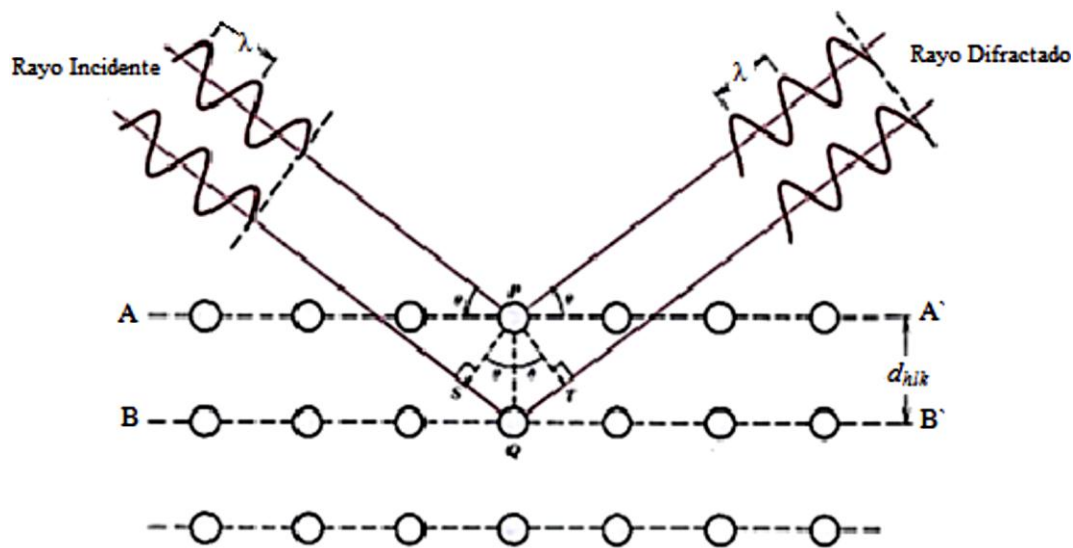


Figura 3.3. Difracción de Rayos X por los planos de los átomos A - A' y B - B'.

Esta técnica permite identificar las fases cristalográficas del material en estudio, empleando el difractograma correspondiente y aplicando la Ley de Bragg (ecuación 3.1) la cual visualiza la difracción en términos de reflexiones provenientes de los planos del cristal, con esta ley se calcula la distancia entre planos atómicos (d) a partir de la longitud de onda (λ) de la fuente de emisión y del ángulo (θ) medido; también dicha expresión involucra un término n considerado como plano de difracción (hkl) adyacente o paralelo a la difracción del haz de rayos X [70].

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(3.1)$$

El patrón de difracción de rayos X corresponde a un gráfico de la intensidad de los rayos X difractados contra el ángulo de difracción 2θ y la orientación que presenta la muestra. Esta herramienta es útil en la identificación de las fases cristalinas de una muestra y medir sus propiedades estructurales, incluyendo esfuerzos (el cual es medido con gran exactitud), el tamaño y orientación de los cristales; en DRX es posible el determinar concentraciones, películas delgadas y arreglos atómicos en materiales amorfos [71]. Por medio del análisis apropiado de los difractogramas de DRX es posible determinar el tamaño de cristal de una muestra, información que se obtiene gracias a la aplicación de la ecuación de Debye – Scherrer [70].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3.2)$$

En dónde D corresponde al tamaño promedio del cristal, θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación, K es el valor constante que depende de la forma del cristal (se considera 0.9 en el caso esférico y se toma 1.0 en el caso cubico), β es el ancho medio del pico a mediana altura ($b - b_0$), b es el ancho experimental de cada señal y b_0 es el ancho de referencia de material que no representa ensanchamiento [70, 71].

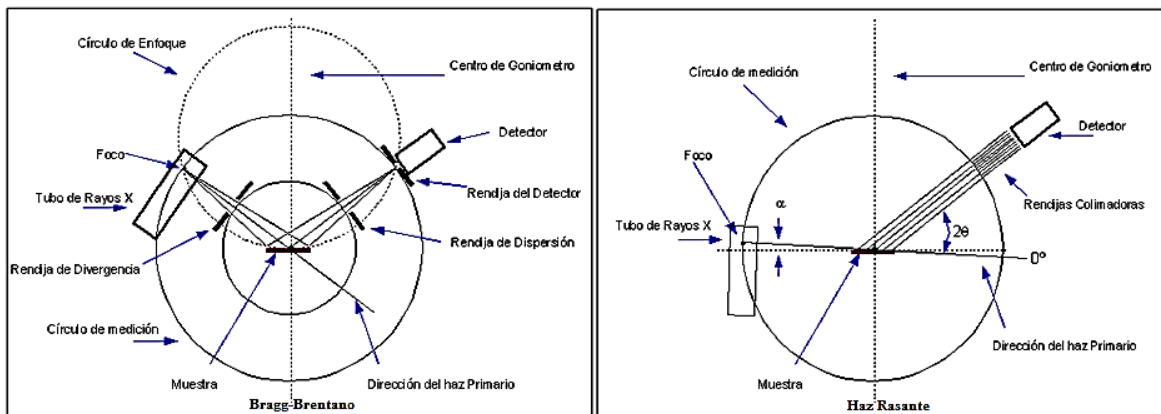


Figura 3.4. Tipos de difractómetros de Rayos X [71].

El equipo que se utiliza para el análisis de difracción de rayos X se les conoce como difractómetro, el cual básicamente está constituido por un generador de rayos-X, un portamuestra y un detector. Actualmente existen dos principales tipos de difractómetro (basados en el tipo de su geometría), el que es utilizado con mayor

frecuencia es el de geometría Bragg – Brentano o conocido como difractómetro de polvos en el cual el haz de rayos atraviesa la muestra, y el difractómetro de haz rasante o difractómetro de películas delgadas el cual solo toca en la superficie de la muestra, sin tener la oportunidad de penetrar las muestras [71].

Para este análisis se utilizó un equipo de DRX Philips Xpert, acoplado a un tubo generador de rayos X con un filamento de radiación de cobre ($\lambda = 0.15409$ nm, Cu – K α), el equipo trabajo con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$, se operó a 45 kV y 40 mA; se utilizó un intervalo de 0.5 a 3.5° (en 2θ) para analizar el comportamiento mesoporoso de los materiales sintetizados, y se empleó dentro del intervalo de 10 a 80° (en 2θ) para obtener la información de estructural y cristalográfica de los óxidos metálicos de interés incorporados en la estructura mesoporosa (M⁺)–SBA–15, en donde M⁺ corresponde a Ti, Zn, Cu según cada caso; también se determinó el tamaño de cristal empleando la expresión de Debye – Scherrer, y para el análisis se consideró una constante de 0.9 debido a que los materiales no presentan una estructura cubica, y por último el término β (FMWH) corresponde al ancho medio del pico a mediana altura, el cual se determinó mediante el software X’pert Hight Score 3.0 [70].

3.2.2 Fisorción de Nitrógeno

La fisorción de nitrógeno es una técnica de análisis que permite determinar las principales propiedades asociadas con la textura de un material sólido, tales como son el área específica, volumen total de poro o distribución del volumen de los poros o tamaño de los mismos, esto se determina a través de la adsorción de un gas sobre una muestra. El proceso se basa en la descompensación de fuerzas en la interface solido – gas, característica de las superficies sólidas; generalmente se reconocen dos tipos de adsorción, la física y la química, que se diferencian por sus fuerzas de atracción entre la superficie de un sólido (adsorbente) y un gas (adsorbato) La adsorción química o quimisorción se lleva a cabo cuando existen enlaces químicos de formación de un compuesto entre el gas y el adsorbente, requiere alrededor de $\Delta H = - 200$ KJ / mol para su formación, además es en proceso irreversible y el equilibrio se alcanza muy lentamente; mientras tanto en la adsorción física o fisorción se lleva a cabo un proceso reversible, el cual se consigue mediante las interacciones de las fuerzas de atracción débiles (fuerzas de Van der Waals) y requiere de bajas energías de formación (aprox. $\Delta H = - 20$ KJ / mol) [72].

La cantidad de gas adsorbida durante el proceso se calcula a través de la ley de gases ideales debido a que se conocen los volúmenes y presiones, se mantiene una

atmosfera a temperatura constante y se procede a la alimentación del gas (N_2) con una presión inicial de 80 KPa y posteriormente al incrementar la cantidad de gas alimentado, aumentan tanto el volumen contenido y la presión hasta un punto menor a la presión de saturación del N_2 . Los datos obtenidos son suficientes para construir una isoterma de adsorción, la cual consiste en un gráfico de la presión relativa (eje de las abscisas) y el volumen adsorbido (eje de las ordenadas); dependiendo de la forma que presente dicha isoterma, se establecen algunas características de la superficie del sólido, los distintos comportamientos posibles se representan en 6 isotermas diferentes según la clasificación de la IUPAC las cuales son las siguientes [73, 74].

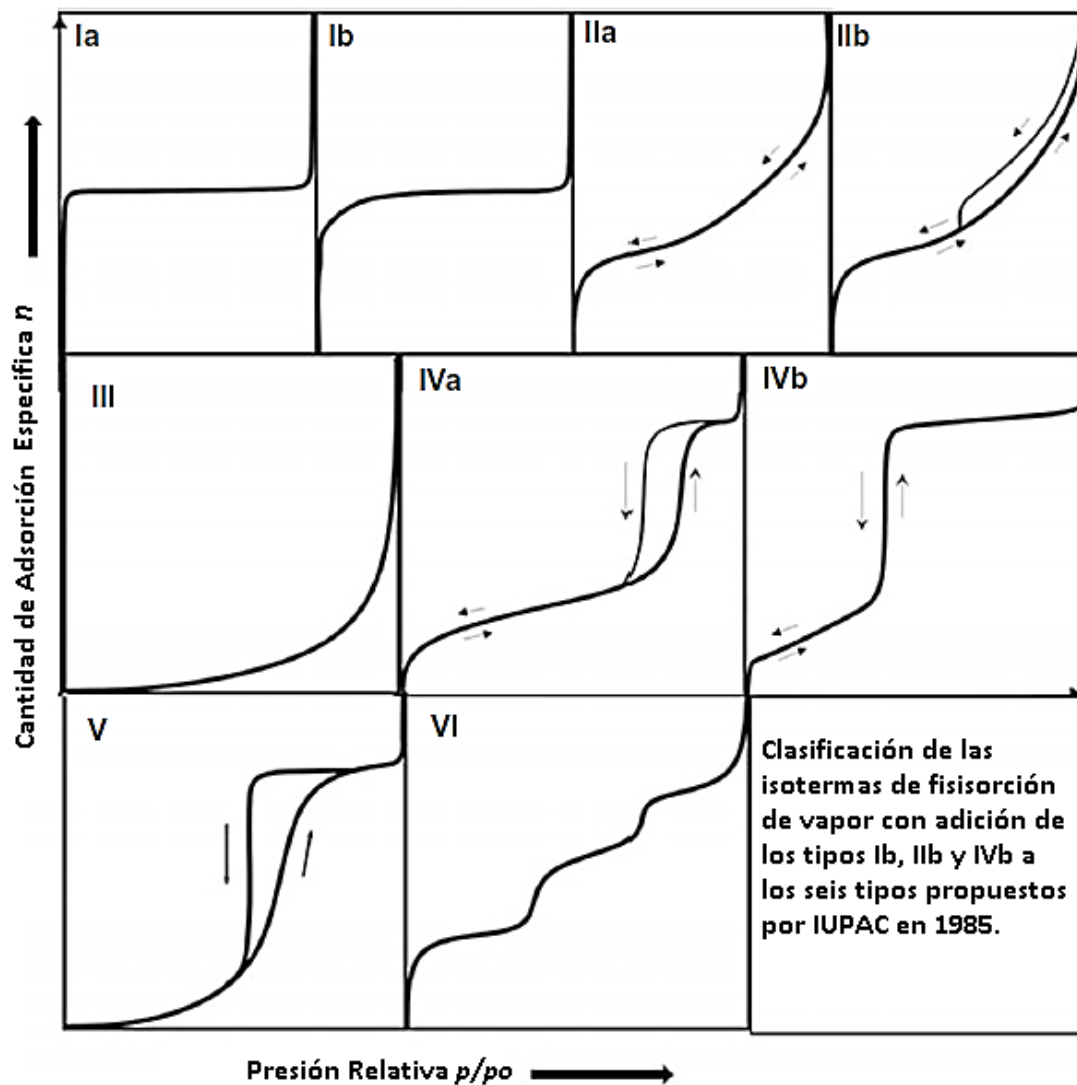


Figura 3.5. Clasificación de los tipos de isotermas de adsorción [74].

- Tipo I. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas; también se considera característica de los sólidos microporosos.
- Tipo II. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como los negros de carbón.
- Tipo III. Ocurre cuando la interacción adsorbato – adsorbente se considera baja; por ejemplo la adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- Tipo IV. Es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativamente intermedias, ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- Tipo V. Al igual que la isoterma del tipo III, es característica de interacciones adsorbato – adsorbente débiles, pero se diferencia en el tramo final que no es asintótico.
- Tipo VI. Es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, como el caso de gases nobles en carbón grafitizado.

La determinación del área específica de los sólidos en estudio se realizó el método BET (Brunauer – Emmett – Teller), el cual con los datos obtenidos de adsorción se toman los valores de presión relativa de 0.05 hasta 0.30 donde se tiene un comportamiento lineal de la isoterma (monocapa). Para el cálculo del área específica se utiliza la ecuación 3.3 siguiente [72, 75]:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_o} \dots\dots\dots(3.3)$$

$$C = e^{\left(\frac{q_m - q_l}{RT}\right)} \dots\dots\dots(3.4)$$

En donde P corresponde a la presión del sistema, el termino P_o es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura experimental, la V_m representa el volumen de la monocapa, el termino V es el volumen de gas adsorbido (a presión P) y C corresponde a la constante relacionada exponencialmente a los calores de adsorción del gas, la cual se obtiene mediante la ecuación 3.4; y para este caso q_m se considera el calor de adsorción de la monocapa y q_l es el calor de condensación del adsorbato sobre todas las otras capas, el termino R es la constante universal de los gases y T corresponde a la temperatura del sistema [72]. La determinación por el método BET estrictamente hablando no es apropiada para determinar la superficie de un material micro, meso o macroporoso, esto debido a que este tipo de materiales durante este

análisis tienden a formar multicapas lo que se ve reflejado como una superficie determinada mayor a la real; por lo cual el método BET debe de utilizarse únicamente en superficies de materiales no porosos, porque la derivación de la ecuación principal del método no contempla el potencial creado por la porosidad [75].

Un método de determinación de la distribución del tamaño de poro en un material es el BJH (Barrett – Joyner – Halenda), el cual se basa en la ecuación de Kelvin (ecuaciones 3.5 y 3.6) que se utiliza para trazar un gráfico de distribución de tamaño de poro dentro de la isoterma de adsorción – desorción de la muestra; dicho modelo considera a los poros como especies cilíndricas con aberturas por ambos extremos, en el cual al incrementar la presión se presenta un incremento en la isoterma de adsorción [76].

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = - \frac{2 \gamma V_l \cos \theta}{R T r_k}, \cos \theta = 1 \dots\dots\dots(3.5)$$

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = - \frac{2 \gamma V_l}{R T (r-t)} \dots\dots\dots(3.6)$$

De las expresiones anteriores el término γ corresponde a la tensión superficial, el prefijo θ corresponde al ángulo de contacto del gas inerte con la superficie, R es el valor constante universal de los gases, T es la temperatura de análisis, V_l corresponde al volumen molar (22414 ml/mol), el prefijo r_k hace referencia al radio interno del poro posterior a la incorporación de la capa adsorbida, t es el espesor de la capa adsorbida y r es el radio de poro.



Figura 3.6. Gráfico de distribución de poro en una isoterma de adsorción.

Por último es conveniente recalcar que este es considerado como un método de análisis textural de una muestra, por lo cual hay que tener presente que la textura de un material contempla la forma, tipo y el volumen específico de un poro, también

comprende el porcentaje de porosidad en una superficie, además incluye la forma de las partículas (en el caso de ser granulados), la distribución del volumen de poro en función del tamaño y el área superficial específica (incluyendo el área de las paredes de los poros y el espacio entre partículas) que se ejemplifican en la Figura 3.6 [73, 74].

En el caso del análisis de evaluación superficial y porosidad presente en los materiales se empleó un equipo de Fisorción de N₂ marca Micromeritics modelo TriStar II, en el cual los procesos de análisis por cada muestra se llevaron a cabo mediante un proceso de degasificación a 410 K por 960 min (16 hrs); posteriormente el paso de adsorción de N₂ en la superficie se desarrolló a temperatura de 77.35 K (-195.8 °C) utilizando 56 puntos de medición, y la etapa de desorción se llevó a cabo empleando 37 puntos de lectura (es decir se utilizaron 93 puntos de medición por cada isoterma) de volumen adsorbido de N₂ (cm³/g). Durante el análisis superficial se recurrió al método de la técnica BET para determinación de área específica y al método BJH para determinar el tamaño y tipo de los poros en el sistema.

3.2.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de análisis que se fundamenta en la interacción de la radiación electromagnética dentro de la región de 160 nm hasta los 880 nm aproximadamente; hay que tener presente que dicha radiación está compuesta de fotones y se considera una energía cuantizada. Dentro de la interacción existente entre materia y esta radiación surgen diversos fenómenos asociados a su carácter ondulatorio, los cuales son principalmente la transmitancia, la absorbancia y la reflectancia, entre otros. Como la energía emitida en un equipo de espectroscopia está compuesta de fotones, es posible el cuantificarla antes y después de la interacción con la materia de análisis mediante intensidades; por lo cual la transmitancia es el fenómeno en el cual se detecta la cantidad de luz UV-Vis que interaccionó con la muestra (líquida o gaseosa) y no fue atrapada por la misma, por el contrario la absorbancia es el fenómeno en el cual se hace énfasis a la cantidad de energía que interaccionó con la materia y quedo retenida por la misma (energía absorbida); por último se considera a la reflectancia a aquel fenómeno en donde la radiación interacciona con la muestra (sólida) y esta no es absorbida, pero existe un cambio en la dirección del haz emitido (efecto de reflejo) [77].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \dots\dots\dots (3.7)$$

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = - \log (T) \dots\dots\dots (3.8)$$

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \dots\dots\dots (3.9)$$

De las ecuaciones anteriores, el termino T corresponde a la transmitancia, el A se considera la absorbancia, la reflectancia se representa con R , el termino I corresponde a la intensidad luminosa final y I_0 representa a la intensidad luminosa inicial de emisión. Hay que tener presente que al momento de llevarse a cabo la interacción de la materia con la radiación UV – Vis, existe una transferencia de esta energía a los átomos, moléculas o iones involucrados; por lo que se produce una transferencia electrónica de un nivel inferior a un superior provocando la formación de estado excitado. Estos estados generan la absorción de energía de luminiscente a cierta longitud de onda por un material, y dependiendo de la naturaleza del mismo puede el estado excitado regresar a su estado fundamental y la energía absorbida es desprendida emitiendo una luz en la misma longitud inicial que genero la excitación (forma directa), o también se puede llevar a cabo un retorno mediante diversos niveles energéticos proporcionando una emisión con una longitud diferente a la empleada durante la excitación (forma indirecta); es decir existe una relación entre la longitud de onda de la luz absorbida y el color observado [78].

Tabla 3.1. Absorción de luz visible y colores complementarios observados.

Luz Absorbida		Luz Emitida
Long. de Onda (nm)	Color Correspondiente	Color Observado
400	Violeta	Amarillo Verdoso
425	Azul Índigo	Amarillo
450	Azul	Naranja
490	Verde Azulado	Rojo
510	Verde	Purpura
530	Verde Amarillento	Violeta
550	Amarillo	Azul Índigo
590	Naranja	Azul
640	Rojo	Verde Azulado
730	Purpura	Verde

Cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa de sólido, líquido o gas se observa la respuesta que presentan algunos de los grupos funcionales del compuesto en cuestión, los cuales son denominados grupos cromóforos que manifiestan una

banda de absorción específica para cada grupo. También se considera que la absorbancia de cada muestra está directamente relacionada con la concentración de la muestra; afirmación que se basa en la ley de Lambert – Beer, la cual nos dice que la absorbancia (A) de una muestra en determinada longitud de onda es directamente proporcional a la cantidad de especie absorbente (C) con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra, por un coeficiente de absortividad molar (ϵ) y el espesor de la muestra (b), dicha expresión se observa en la ecuación 3.8 [77, 79].

$$A = \epsilon b C \dots\dots\dots (3.10)$$

Para conocer el tamaño de brecha de banda de un material semiconductor empleando un medio óptico, se recurre al análisis de reflectancia difusa con la ecuación de Kubelka – Munk (K – M), la cual describe el comportamiento óptico de los materiales que contienen pequeñas partículas que absorben y dispersan la luz; dicho análisis describe la matemática de la reflectancia (R) en términos del coeficiente de absortividad ϵ y un coeficiente de dispersión S, la teoría se basa en asumir dispersión múltiple, es decir, el haz incidente se refleja en una partícula y posteriormente en otra partícula antes que dicha energía reflejada sea observada. La absorbancia aparente del sistema (1/R) es proporcional a la concentración de las especies presentes, y el haz luminiscente reflejado por las especies presentes se transforman a términos de absortividad mediante K – M, tanto para la transición directa del electrón, como para la transición indirecta donde se requiere de la participación de un fonón que conserve el momento de la transición pero cambie la dirección de la misma [80, 81].

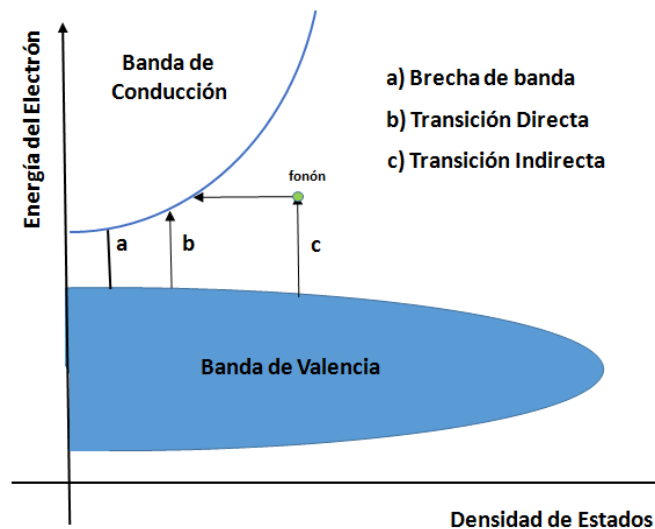


Figura 3.7. Representación simplificada de la transición de bandas de un semiconductor.

Para llevar a cabo la interacción entre la luz dispersada por la muestra y una referencia ideal no absorbente se mide una función de la energía del fotón (longitud de onda característica), y la relación entre los coeficientes de absortividad (ϵ), reflectancia difusa (R) y el coeficiente de dispersión (S) se describen mediante las siguientes ecuaciones (transformada de Kubelka – Munk) [80]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^n}{2R} = \frac{\epsilon}{S} \dots\dots\dots (3.11)$$

$$\epsilon = Cte (h\nu - E_{BG})^n \dots\dots\dots (3.12)$$

En donde el termino n corresponde a $1/2$ para una transición directa, en caso opuesto n toma el valor de 2 para la transición indirecta, la E_{BG} es la energía de la brecha de banda. La construcción de gráfico de $F(R)$ vs $h\nu$ es útil para la determinación de dicha brecha, por lo cual se coloca una línea recta paralela al cambio de pendiente de la curva y se extrapola hasta el término $F(R) = 0$, así se emplea el resultado obtenido para determinar en forma cuantitativa las transiciones (energía de la banda prohibida) de los óxidos metálicos [79].

Para determinar tamaño de la brecha de energía prohibida (E_g) de los materiales se realizó un análisis de reflectancia difusa ($F(R)$) por espectroscopia de UV-Vis, empleando un equipo Varian Cary I que cuenta con una esfera de integración para muestras sólidas; como soporte de la muestra se recurrió a una ventana de cuarzo y se utilizó una muestra de MgO como marco de referencia (cero o blanco). Posteriormente a los datos obtenidos por cada análisis fueron tratados mediante la ecuación de la transformada de Kubelka – Munk ($(F(R) h\nu)^n$), en donde el termino n corresponde a un coeficiente de determinación del tipo de transición electrónica en el material, en el caso de un valor $n = 1/2$ se considera para una transición indirecta y el valor $n = 2$ corresponde a una transición directa, además los resultados obtenidos presentan una variación de 0.5 eV dependiendo de la transición observada [74, 75].

3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja forma parte de las denominadas espectroscopias vibracionales, también fue una de las primeras técnicas espectroscópicas de las que se encontró un uso extendido; en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) recibe su nombre debido a la región del espectro electromagnético implicada. La región del infrarrojo agrupa una gran variedad de métodos no destructivos de

identificación y determinación de compuestos basados en la absorción o la reflexión; la región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $14000 - 10 \text{ cm}^{-1}$, y se divide en IR cercano, IR medio y el IR lejano, los cuales son de gran interés para el estudio científico porque su absorción se debe a la interacción presente entre la radiación de la fuente luminosa y los enlaces químicos de los compuestos [78, 82].

Tabla 3.2. Diversas regiones del espectro de infrarrojo.

Región	Longitud de onda (λ) nm	Número de onda ($\tilde{\nu}$) cm^{-1}	Frecuencias (ν) Hz
Cercano	700 – 2800	14000 – 3500	$3.8 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{14}$
Medio	2800 – 20000	3500 – 500	$1.2 \times 10^{14} - 6.0 \times 10^{12}$
Lejano	20000 – 10^6	500 – 10	$6.0 \times 10^{12} - 3.0 \times 10^{11}$
Más utilizado	2800 – 20000	4000 – 500	$1.2 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{13}$

La radiación infrarroja no tiene la energía suficiente para producir transiciones electrónicas que se encuentran con la radiación ultravioleta o visible; por esta razón la absorción infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales, por lo cual una molécula sufre un cambio en su momento dipolar cuando gira o vibra.

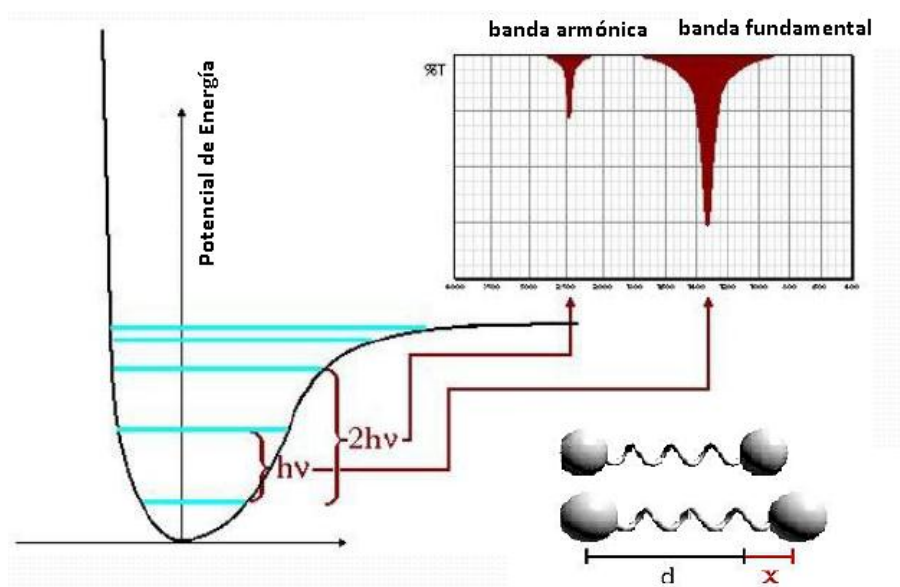


Figura 3.8. Curva de energía potencial y vibraciones para una molécula diatómica.

El fundamento de la técnica se basa en la dinámica molecular que presentan dos masas unidas mediante una fuerza constante, es decir semejante al modelo de oscilador armónico simple; en este modelo se toma en cuenta que la distancia entre las masas se modificará después de aplicarle una fuerza (compresión o estiramiento), con lo cual se describe el movimiento parabólico de un potencial armónico (Figura 3.8). Pero dentro de este modelo se debe de considerar las limitantes de la mecánica cuántica; es decir que las vibraciones que se lleven a cabo se producirán únicamente en niveles energéticos específicos (energía cuantizada) [83, 84].

Dentro de la interacción de la radiación infrarroja y los enlaces atómicos se observa una transición debido a la absorción energética, debido a que se requiere cierta energía entre niveles que generan diferentes transiciones, la primera es la banda fundamental que corresponde a $h\nu$ con mayor intensidad y también una banda armónica ($2h\nu$) con menor intensidad. Una limitación final que requiere el modelo de absorción infrarroja es que el compuesto en cuestión presente un dipolo molecular, que debe cambiar cuando se produce una transición, como por ejemplo la molécula del HCl presenta un cambio de dipolo y un cambio de momento polar (Figura 3.9); pero en el caso de una molécula simétrica no presenta un cambio de momento dipolar a baja y alta energía el efecto del momento atómico se contrarresta (en un caso estiran en sentido opuesto con la misma intensidad y se repelen con igualdad de fuerzas), por ejemplo la molécula del H_2 , tiene un dipolo cero y no presenta bandas de absorción con luz infrarroja [83].

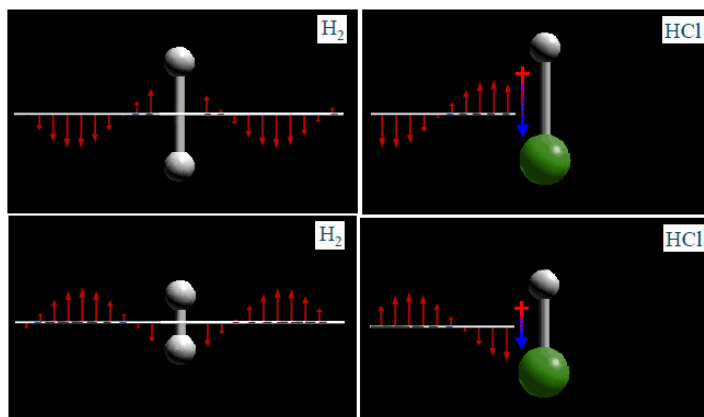


Figura 3.9. Cambio de momento molecular por la absorción de radiación infrarroja.

Como resultado de un análisis por espectroscopia de IR se obtiene un espectro en donde aparecen señales (picos) correspondientes a las vibraciones de absorción energética de los átomos implicados, además de la simetría de la molécula cada modo

normal de vibración presentan absorciones específicas para cada grupo funcional; por lo cual un espectro de IR mantiene la propiedad molecular específica de cada compuesto (huella digital). Se ha acumulado información sobre la gama de frecuencias a la que pueden esperarse que absorban los distintos grupos funcionales, y se presenta en gráficas de correlación, se han creado también bases de datos espectrales que facilitan la búsqueda y comparación; cada grupo funcional de los compuestos orgánicos, presenta una señal específica dentro del intervalo del espectro de infrarrojo mediano [78, 84].

También para recompilar una mayor información sobre las muestras sintetizadas, se desarrolló un análisis mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) utilizando un equipo Perkin – Elmer modelo Frontier acoplado a accesorio de ATR (Reflectancia Totalmente Atenuada) para muestras sólidas y líquidas; dicho equipo está acompañado del software Spectrum 10 Spectroscopy, el cual se empleó para el análisis de resultados.

3.2.5 Espectroscopia Raman

Otra de las denominadas espectroscopias vibracionales es la espectroscopia Raman, que es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información estructural de casi cualquier material orgánico o inorgánico mediante los modos vibracionales de cada molécula en la materia; en este tipo de espectroscopias de vibración se consideran tanto las dispersiones inelásticas de los fotones con la materia (Raman) y también la absorción de fotones (IR). La espectroscopia Raman se basa en la interacción de un haz luminiscente monocromático (luz láser) con una muestra sólida, en donde se refleja, se transmite o se absorbe (según las leyes de la óptica); pero sin embargo una pequeña fracción de esa luz incidente es dispersada en todas direcciones debido a que se tiene un sistema no homogéneo en el medio, las cuales pueden ser uniformidades del medio de tipo estáticas y dinámicas [82].

Las dispersiones estáticas se producen gracias a los defectos como las dislocaciones o bifurcaciones de los planos cristalinos de un material, los cuales dispersan la luz elásticamente pero sin cambio de frecuencia por que no existe intercambio de energía; en el caso de los centros dispersores dinámicos son aquellos que involucran fluctuaciones en la densidad microscópica del medio, tales como son las vibraciones atómicas de un compuesto, o las ondas de densidad de carga o espín, transiciones electrónicas de los materiales semiconductores, entre otros fenómenos. La dispersión de la luz con los centros dispersores dinámicos tiene la característica de producir dispersión inelástica, es decir que se presente un intercambio de energía y como

resultado la luz dispersada tendrá una frecuencia diferente con respecto a la luz incidente [83, 84].

El cambio de frecuencia generada por una dispersión dinámica o corrimiento se le denomina dispersión Raman, durante la práctica para observar dicho corrimiento se requiere iluminar la muestra con una fuente de luz de energía bien definida (haz monocromático); de ahí se desprende la característica de los espectrómetros Raman de utilizar luz láser como fuente de excitación. El efecto Raman o dispersión inelástica de la luz por vibraciones atómicas es un proceso que presenta muy baja eficiencia cuántica ($\sim 10^{-6}$); es decir por cada millón de fotones que inciden sobre una muestra, solo uno de ellos será dispersado a través del efecto Raman [82].

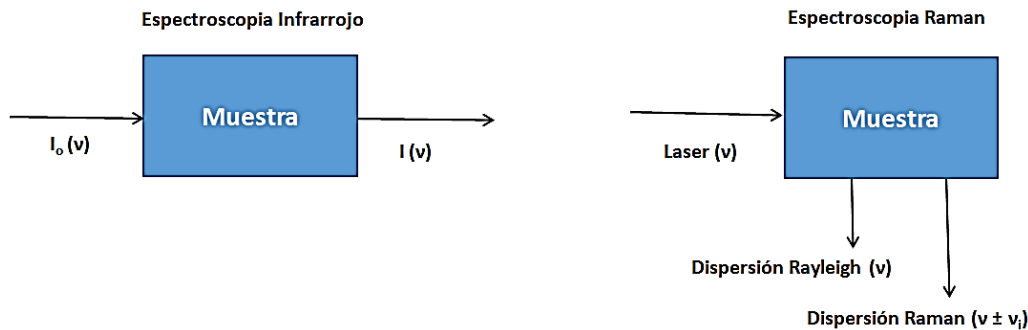


Figura 3.10. Esquema de los mecanismos de absorción infrarroja y la dispersión Raman.

La interacción de la luz con un material sólido ocurre fundamentalmente vía electrones de valencia, siendo estos los agentes intermediarios entre los fotones incidentes y las fluctuaciones dinámicas responsables de la dispersión inelástica; por lo cual el efecto del campo eléctrico E_o de la radiación electromagnética incidente genera una polarización P (o densidad de polarización) en el material a través del tensor de susceptibilidad eléctrica $\bar{\chi}$, lo cual se observa en la ecuación siguiente:

$$P = \epsilon_o \bar{\chi} E_o \dots\dots\dots (3.13)$$

En donde ϵ_o corresponde a la permitividad del vacío, y la modulación periódica P es la que produce la emisión de la onda dispersada; el fenómeno completo considera la cuantización de las vibraciones atómicas en forma de fonones, el modelo considera la interacción causada por la colisión entre un fotón y una molécula además se cumple la ley de conservación de momento y energía. Si el fotón pierde energía como resultado

de la colisión aparece un espectro como radiación de mayor longitud de onda llamada línea Stokes ($\nu + \nu_i$), lo que se ve reflejado cuando una molécula presenta una mayor rotación o vibración que la observada inicialmente antes de la interacción. En el caso opuesto si un fotón presenta una ganancia energética se tendrá un espectro de radiación con una línea de menor longitud de onda llamado Anti Stokes ($\nu - \nu_i$), que es un proceso en el cual la interacción del momento y parte de la energía de la molécula se adicionan a la energía proporcionada por los fotones y los fonones irradiados; la intensidad de luz dispersada es generada por la polarización de la molécula causada por el cambio de momento dipolar (perdida energética de la molécula) [81, 84].

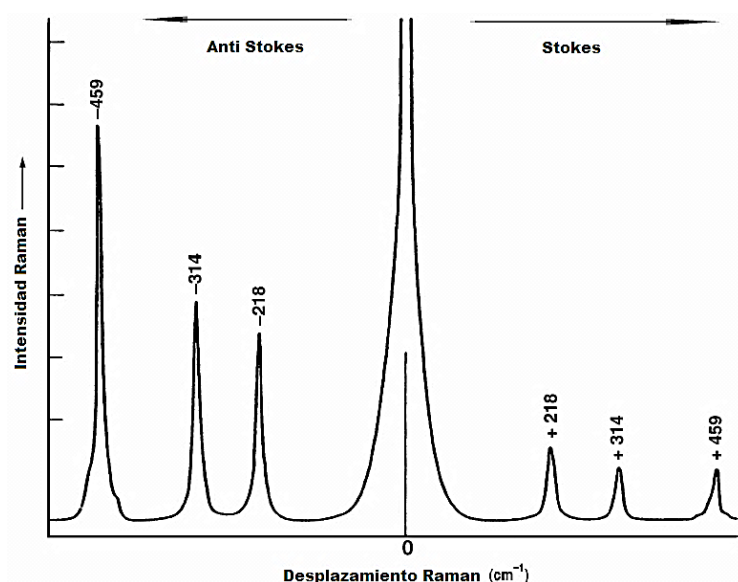


Figura 3.11. Espectro de desplazamiento Raman (Stokes y Anti Stokes) del TCC [82].

Por lo mencionado previamente las principales diferencias entre la espectroscopia Raman e infrarroja (debido a que ambas proporcionan información sobre las propiedades vibracionales de la materia) radican en que la espectroscopia infrarroja permite de una manera directa determinar frecuencias de vibración, porque la irradiación con el compuesto en cuestión provoca una repuesta en un intervalo espectral definido como consecuencia de la excitación fononica o vibración atómica del compuesto; durante este proceso de absorción se destruyen los fotones de radiación incidente como consecuencia de la creación de fonones en el material. Por su parte la espectroscopia Raman involucra un proceso más complejo, con la aportación de la dispersión inelástica de los fotones incidentes en donde es posible ganar o perder energía debido a que son dispersados inelásticamente por la creación

o destrucción de fonones en el material; en el proceso Raman la energía de los fotones incidentes no es igual a la energía de los fonones creados, así la energía restante corresponde a otro fotón de energía y dirección de propagación distinta a la incidente [83, 84].

Al igual que la espectroscopia de infrarrojo (FTIR), la espectroscopia raman es una técnica que se fundamenta en la recopilación de información mediante vibraciones moleculares; en el caso del FTIR la información obtenida nos habla de los grupos funcionales presentes dentro de la estructura del material mesoporoso, y la espectroscopia raman no permite vislumbrar la información generada por las vibraciones de los óxidos metálicos correspondientes, la cual es difícil de apreciar por FTIR, por lo cual se recurrió a un análisis por espectroscopia Raman empleando un equipo RENISHAW inVia con un láser de 532 nm, se utilizó el 50 % de la potencia de 20 mW, el proceso de estudio se realizó con 5 acumulaciones de 10 seg/acum para disminuir el ruido.

3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica se considera hoy en día como un microlaboratorio integral para el estudio de diversos materiales y especialmente en compuestos inorgánicos, es una técnica de observación (detector de electrones retrodispersados y electrones secundarios) y también se considera una técnica espectroscópica de análisis (detector de rayos X o EDS) que proporciona información para investigaciones en nanotecnología; debido a que gran parte de la metodología científica se basa en la observación de los fenómenos de la naturaleza, por lo cual en su comienzo se empleó el microscopio óptico como herramienta para vislumbrar superficies y materiales a bajas escalas. Un microscopio óptico opera a través de una columna de observación (cámara de colocación de lentes y dirección del haz), en este proceso se recurre a una radiación luminiscente a diferentes longitudes de onda (UV – Vis) para iluminar la muestra en cuestión; con esta herramienta se obtiene una resolución de 200 nm y una magnificación de hasta 2000X (2000 aumentos), para dirigir y concentrar el haz luminoso se utilizan una serie de lentes ópticos (vidrio óptico), y además el microscopio óptico es una herramienta que opera a presión ambiente [85].

Un microscopio electrónico a diferencia de un microscopio óptico, trabaja con una columna de visualización semejante a la columna que presenta una óptica, pero esta se encuentra invertida, además se utiliza en lugar de un haz luminoso se utiliza un haz de electrones para iluminar la muestra, también se emplea una serie de lentes

electromagnéticas condensadoras que concentran y dirigen el haz de electrones, posteriormente el mismo cruza una bobina de barrido cuya función es redirigir el haz a través de un campo electromagnético para propiciar el barrido sobre la superficie de la muestra. Los electrones no pueden interactuar con ninguna especie antes de llegar a la muestra, por lo cual se requiere una cámara de ultra alto vacío (columna); y también se requiere que la muestra en cuestión conduzca un flujo de electrones, por lo que en el caso de analizar muestras no conductoras se realiza un recubrimiento con nanopartículas de oro sobre la superficie para propiciar el flujo electrónico. Dentro de este tipo de análisis se obtienen resoluciones de hasta 1 nm y magnificaciones de 1000,000X (1000,000 aumentos) debido al uso de un haz de electrones como fuente luminiscente [86, 87].

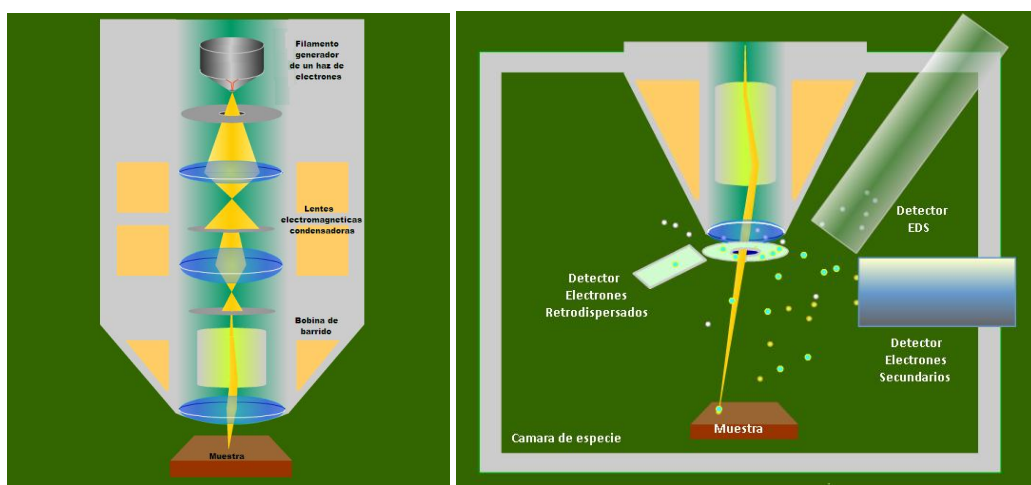


Figura 3.12. Esquema de operación de un microscopio electrónico de barrido [86].

La información que se obtiene por microscopia electrónica es un análisis superficial que se basa en la interacción del material con el haz de electrones; dicha interacción genera transiciones electrónicas permitidas en el átomo, en donde se absorbe energía para que el electrón de un nivel inferior pase a un nivel superior (de mayor energía), para este tipo de transición se requiere de una energía relativamente grande dentro de la región ultravioleta ($E = hc/\lambda$, $\lambda < 400$ nm); por otra parte existen transiciones no permitidas en las cuales el átomo absorbe energía en un nivel inferior pero no existe una transferencia a un nivel superior, dicha energía estabiliza la energía del mismo nivel formando hibridaciones empleando energía dentro de la región visible ($E = hc/\lambda$, $\lambda > 400$ nm). Después de bombardear una muestra sólida con un haz de electrones para generar una interacción que proporcione cierta información; MEB es una técnica con la que se puede llevar a cabo la detección elemental en una superficie

empleando un detector de Rayos X característicos, también se puede observar el contraste de la profundidad con un detector de electrones retrodispersados, y la determinación de textura y morfología empleando un detector de electrones secundarios. La generación de las señales mencionadas está directamente relacionada con la intensidad de haz incidente (voltaje empleado y aceleración), debido que esta penetrará cierta distancia dentro de la muestra (densidad de la especie); dentro de los primeros 10 nm dentro de la muestra se encuentra la región de los electrones secundarios, posteriormente hasta los 300 nm se localiza la región que emite los electrones retrodispersados, y por último aproximadamente hasta los 1000 nm dentro de la muestra encontramos la región de emisión de los Rayos X característicos [86, 88].

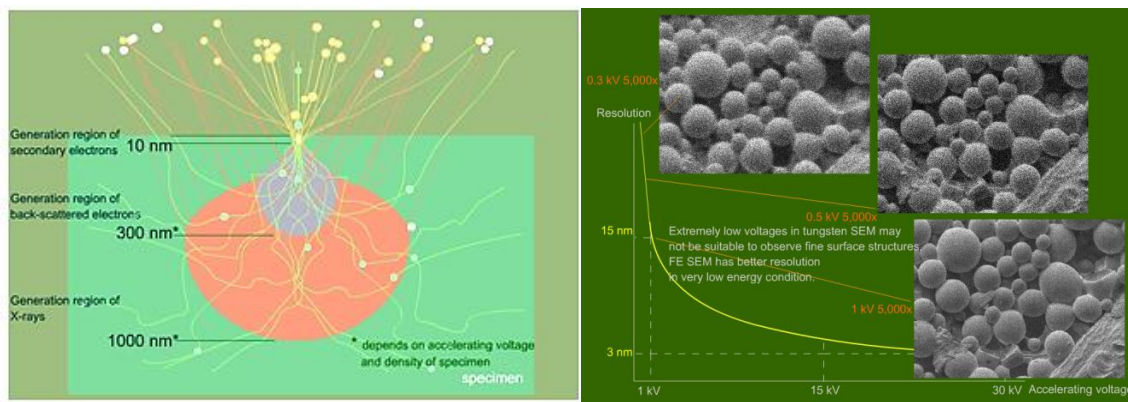


Figura 3.13. Región de emisión MEB de una muestra y resolución de una imagen [86].

Dentro de los términos empleados en la microscopia electrónica, la magnificación es el término que considera la propiedad que nos dice el número de veces que se aumentara un objeto en comparación a su tamaño original, y se determina mediante el área de imagen entre al área escaneada; por otra parte la resolución es el término empleado para indicar la capacidad de distinguir detalles finos de una imagen, se define como la mínima distancia medible entre dos objetos para ser distinguidos separadamente; este fenómeno se produce por el efecto de la difracción del haz incidente sobre una superficie y es comparable mediante el límite de resolución (LR) [88, 89].

$$\text{Magnificación} = \frac{\text{Área de imagen}}{\text{Área de escaneo}} \dots\dots\dots (3.14)$$

$$\text{LR} = \frac{\lambda c}{n \sin \theta} \dots\dots\dots (3.15)$$

En donde la λ es la longitud de onda, C es la constante de proporcionalidad que está relacionado con el grado de superposición de dos puntos para ser resueltos por el ojo humano normalmente es 0.61; n es el índice de refracción del medio en el que la lente se encuentra, y θ es la mitad de ángulo de aceptación máximo que puede entrar o salir el haz incidente. Diversos sistemas presentan diferentes límites de resolución, el ojo humano tiene un límite de 0.2 mm, mientras tanto el microscopio óptico presenta un límite de resolución de 0.2 μm y un microscopio electrónico cuenta con un límite de resolución de 0.2 nm. También existen distintos factores que limitan la resolución de un sistema de imágenes, uno de estos factores es la difracción que es un fenómeno que se observa cuando la luz pasa por el extremo de una superficie se dobla y se desvía de su trayecto original y no mantiene su propagación en línea recta; otro factor que limita la resolución de un sistema es la aberración pero existe diversos tipos que son, uno de ellos es la aberración por esfericidad que se produce por falta de convergencia de ondas luminosas que pasan por la periferia del lente, es decir que los rayos que inciden paralelamente al eje principal no convergen más cerca de la lente; otra es la aberración cromática que se presenta cuando la luz se descompone al atravesar la lente y la longitud de onda convergen en diversos puntos focales, además se presentan aberraciones de tipo geométrica como son el astigmatismo (no se enfoca simultáneamente líneas verticales y horizontales), el coma (degradación de la imagen en un punto por la irradiación), la distorsión (los bordes del objeto se ve afectado en forma de barril o corset) y curvatura en el campo (deformación de la imagen por bordes curvos en el campo) [87, 88].

Para concluir las pruebas de caracterización estructural y textural de los materiales, se realizó el análisis de las muestras por microscopia electrónica de barrido empleando un equipo JEOL MEB JSM – 6701F, con el cual se utilizó un haz de electrones de 15.0 kV y el resultado superficial se determinó gracias a un detector de electrones secundarios (SEI), mientras tanto se recurrió a un detector de dispersión de energía de rayos x (EDS) para el análisis químico elemental de las muestras.

3.3 Reacciones de evaluación fotocatalítica

3.3.1 Sistema para obtención de hidrógeno fotocatalíticamente

Las reacciones de evaluación fotocatalítica para los semiconductores soportados se llevaron a cabo en un sistema de reducción conformado por un reactor de cuarzo por lotes con chaqueta de recirculación (para controlar la temperatura), además se utilizó una lámpara UV comercial en espiral (10 W y con $\lambda = 365 \text{ nm}$) como fuente

luminiscente, y las evaluaciones se desarrollaron a presión atmosférica (101.021 KPa en la CDMX) y temperatura ambiente (297 K). Se emplearon 250 ml de una solución de glicerol en agua (10 % volumen) a un pH neutro (pH 7), pero para promover la reducción de la especie orgánica el medio neutro de reacción se modificó a un medio alcalino hasta alcanzar un pH 12.5 (solución de NaOH 1 M); las reacciones se realizaron durante periodos de 180 min cada evaluación, y también se adicionaron 0.25 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente iniciador de radicales.

La cinética de reacción se monitoreo durante diversos intervalos de tiempo empleando espectroscopia de UV – Vis para seguir la descomposición (sacrificio) de la molécula de glicerol; además se monitoreo y se obtuvieron evidencias de la combustión de los productos resultantes de la reacción, esto para corroborar la obtención de hidrógeno. En cada reacción se utilizaron 250 mg de catalizador, los cuales fueron las referencias de óxidos metálicos (Ti, Zn, Cu) y los materiales soportados que fueron sintetizados; durante las reacciones se modificaron diferentes parámetros para observar el comportamiento de los materiales en el sistema, las diferentes reacciones se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Diversas evaluaciones modificando parámetros del sistema de reacción.

No.	Fotocatalizador	Reacción A				Reacción B			
		pH	H_2O_2 (ml)	Catalizador (mg)	Iluminación (nm)	pH	H_2O_2 (ml)	Catalizador (mg)	Iluminación (nm)
1	TiO_2	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
2	Ti-SBA-15 2.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
3	Ti-SBA-15 1.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
4	Ti-SBA-15	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
5	ZnO	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
6	Zn-SBA-15 2.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
7	Zn-SBA-15 1.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
8	Zn-SBA-15	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
9	CuO	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
10	Cu-SBA-15 2.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
11	Cu-SBA-15 1.0	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
12	Cu-SBA-15	7	0.25	250	365	12.5	0.25	250	365
13	–	7	0.25	0	0	12.5	0.25	0	0
14	–	7	0	0	365	12.5	0	0	365

En la información anterior se observa que las reacciones 1 – 12 utilizan diversas variables, tales como son el medio de reacción (pH 7 y/o 12.5); y para corroborar el efecto del medio en un medio reactivo con los diversos semiconductores de Ti, Cu y Zn. Por último también se contempla que en las reacciones 13 y 14 se tiene el estudio del efecto tanto de la luz y del peróxido en el sistema fotocatalítico en cada medio de reacción.



Figura 3.14. Sistema fotocatalítico de reacción para la reducción de glicerol.

Las pruebas experimentales previamente descritas buscan primero encontrar el mejor semiconductor para el sistema fotocatalítico de obtención de hidrógeno, después seleccionar que medio de reacción es el más apropiado para el proceso y también observar que tan influyentes son las variables que se involucran durante el proceso.

3.3.2 Determinación de hidrógeno obtenido

Retomando las condiciones iniciales de reacción, se emplearon 250 ml de una solución de glicerol en agua (10 % volumen) por lo cual se sabe que por cada evaluación se tienen 25 ml de glicerol y 225 ml de agua, retomando la ecuación de Fischer Tropsch (ecuación 1.11 del Capítulo 1) se sabe que el reactivo limitante es el glicerol y cuando se termine de consumir la reacción termina. Empleando la estequiometría química y las leyes de balance de masa y energía es posible determinar la cantidad máxima de hidrógeno obtenido durante este proceso, empleando las condiciones experimentales previstas anteriormente (considerando que en su totalidad el glicerol alimentado inicialmente se consume durante el proceso) [17, 18].



1 mol 3 moles 3 moles 7 moles

X₁ (25 ml) X₂ (225 ml) X₃ (?) X₄ (?)

- $X_1 = [(25 \text{ ml})(1.26 \text{ g/ml})] / (92.0938 \text{ g/mol}) = 0.34204 \text{ mol.}$
- $X_2 = [(225 \text{ ml})(1 \text{ g/ml})] / (18.01528 \text{ g/mol}) = 12.4894 \text{ mol. (H}_2\text{O total)}$

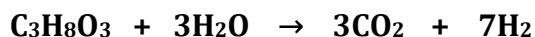
Tomando en cuenta que durante la alimentación el glicerol es el reactivo limitante (debido al exceso de agua en el sistema) y basándonos en la estequiometría de la reacción se sabe que se tienen 12.4894 mol de H₂O, pero durante la reacción solo se requiere de:

- $X_2 = (0.34204 \text{ mol})(3) = 1.02612 \text{ mol. (H}_2\text{O requerido)}$

Retomando el balance de materia se tienen 11.46328 mol de H₂O en exceso, también sabemos que:

- $X_3 = (0.34204 \text{ mol})(3) = 1.02612 \text{ mol.}$
- $X_4 = (0.34204 \text{ mol})(7) = 2.39428 \text{ mol.}$

Por lo que al determinar las moles de cada compuesto y convertirlo a unidades de peso (por cada compuesto), la reacción balanceada estequiométricamente se observa de la siguiente manera:



0.34 mol 1.02 mol 1.02 mol 2.39 mol

31.50 g 18.49 g 45.16 g 4.83 g

En base a los resultados anteriores se observa que después de la reacción se tiene una mezcla total de 49.99 g que corresponde a un 90.34 % (45.16 g) de CO₂ y un 9.66 % (4.83 g) de H₂, tomando en cuenta las condiciones iniciales de la reacción

anteriormente mencionadas y que se consume en su totalidad el glicerol alimentado al sistema.

3.3.3 Determinación de la constante de reacción K_c

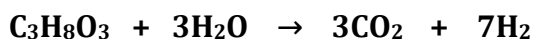
También en base a la información recopilada previamente es posible el determinar la constante de equilibrio químico tomando la concentración de reactivos y productos para obtener K_c ; la constante de equilibrio es una expresión que involucra las condiciones de velocidad de reacción tanto de los productos y de los reactivos, además de que este término está involucrado con el cambio de la Energía Libre de Gibbs en el sistema de reacción, lo que da paso a la predicción de la espontaneidad de las reacción [90, 91].

$$K_c = \left(\frac{[Productos]^m}{[Reactivos]^n} \right) \left(\frac{Presión}{No. Mol total} \right)^{\Delta\vartheta} \dots\dots\dots (3.16)$$

$$[Molaridad] = \frac{Número de Moles}{Volumen} \dots\dots\dots (3.17)$$

$$\Delta\vartheta = [No. Mol_{prod.}] - [No. Mol_{reac.}] \dots\dots\dots (3.18)$$

En la ecuación 3.16 corresponde al cálculo de la constante de equilibrio para un sistema de mezcla de fases, los términos m y n corresponden a los coeficientes estequiométricos (posteriores al balance de ecuaciones) de cada compuesto involucrado; por lo cual es necesario el retomar la densidad para determinar los volúmenes de productos y reactivos de la reacción de descomposición de glicerol para determinar la constante de equilibrio K_c .



- $C_3H_8O_3 \rightarrow 0.34 \text{ mol} = 31.50 \text{ g} = 25 \text{ ml}$ ($\rho = 1.26 \text{ g/ml}$)
- $3H_2O \rightarrow 1.02 \text{ mol} = 18.49 \text{ g} = 18.483 \text{ ml}$ ($\rho = 1.0 \text{ g/ml}$)
- $3CO_2 \rightarrow 1.02 \text{ mol} = 45.16 \text{ g} = 59.265 \text{ ml}$ ($\rho = 0.762 \text{ g/ml}$)
- $7H_2 \rightarrow 2.015 \text{ mol} = 4.83 \text{ g} = 68.028 \text{ ml}$ ($\rho = 0.071 \text{ g/ml}$)

Con lo cual es posible el determinar las diversas molaridades de los compuestos descritos y así obtener la constante de equilibrio químico:

- $[C_3H_8O_3] = 0.34 \text{ mol} / 25 \text{ ml} = 0.0136 \text{ M}$
- $[H_2O] = 1.02 \text{ mol} / 18.483 \text{ ml} = 0.0551 \text{ M}$
- $[CO_2] = 1.02 \text{ mol} / 59.265 \text{ ml} = 0.01721 \text{ M}$
- $[H_2] = 2.39 \text{ mol} / 68.028 \text{ ml} = 0.0351 \text{ M}$

$$K_c = \left(\frac{[H_2]^7 [CO_2]^3}{[C_3H_8O_3] [H_2O]^3} \right) \left(\frac{1 \text{ atm}}{[7 + 3] + [3 + 1]} \right)^{[7+3]-[3+1]}$$

$$K_c = \left(\frac{[0.0351 \text{ M}]^7 [0.01721 \text{ M}]^3}{[0.0136 \text{ M}] [0.0551 \text{ M}]^3} \right) \left(\frac{1}{14} \right)^6$$

$$K_c = 1.95312 \times 10^{-17}$$

Posteriormente de obtener la constante de equilibrio químico, se determina el valor de la Energía Libre de Gibbs (a 298 K):

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_c$$

$$\Delta G^\circ = (8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln (1.95312 \times 10^{-17})$$

$$\Delta G^\circ = -95375.951 \text{ J / mol} = -95.3759 \text{ KJ / mol}$$

Después de la determinación de la Energía Libre de Gibbs (ΔG°) corroboro el efecto de la temperatura en la variación de la constante de equilibrio K_c , por lo cual se recurrió a la ecuación de Van't Hoff (ecuación 3.19), debido a que el cambio en K_c depende del cambio de la función de Gibbs en estado estándar $\Delta G^\circ (T)$.

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^\circ (T)}{RT} \dots\dots\dots (3.19)$$

Como la variación de K_c depende del cambio de diversas propiedades termodinámicas, en específico del ΔH y del C_p , por lo cual derivando con respecto a la temperatura la ecuación anterior obtenemos la ecuación 3.20.

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ (T)}{RT^2} \dots\dots\dots (3.20)$$

Y de la ecuación anterior se sabe que ΔH depende directamente del C_p en cuestión, por lo cual la ecuación 3.20 se reescribe mediante las siguientes ecuaciones.

$$\Delta H^\circ = C_p dT \dots\dots\dots (3.21)$$

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{C_p dT}{RT} \dots\dots\dots (3.22)$$

Por lo cual empleando la relación anterior se tienen los siguientes resultados resumidos a continuación.

Tabla 3.4. Determinación del cambio de Energía Libre de Gibbs (ΔG).

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	C_p (J/Kg K)	ΔG (J/mol)
10	283.15	2319	-418.370538
20	293.15	2386	-71.7430001
30	303.15	2445	49.0113538
40	313.15	2512	113.297412
50	323.15	2583	155.332916

En la Tabla 3.4 se muestra el cambio de la Energía Libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura, de la reacción fotocatalítica de obtención de hidrógeno empleando glicerol como agente de sacrificio.

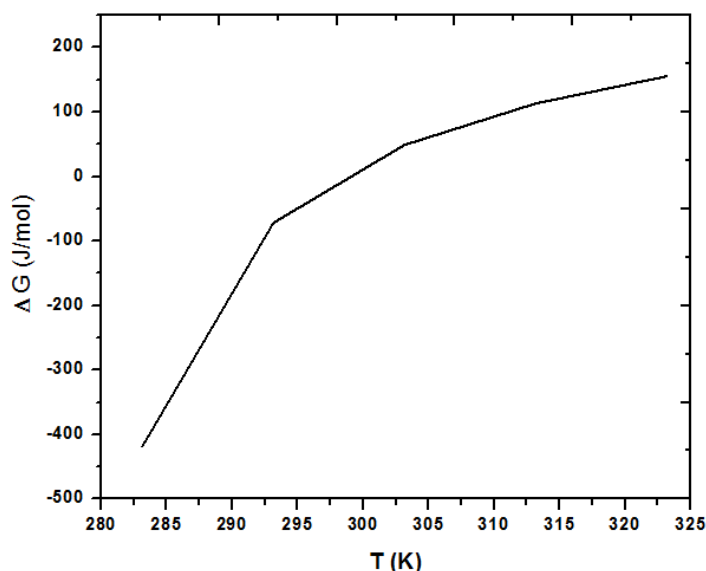


Figura 3.15. Esquema del comportamiento del ΔG en la obtención de hidrógeno.

Con base a los resultados obtenidos anteriormente, se observa que el ΔG° y ΔG del sistema son negativos por lo cual la reacción planteada es termodinámicamente espontánea, porque después de proporcionar las condiciones de reacción, es decir el contar con un semiconductor apropiado para el sistema y la fuente energética adecuada la reacción es un proceso espontáneo a cualquier temperatura (tendencia que se corrobora en la tendencia del gráfico de la Figura 3.15). Por lo cual para que el proceso de reacción se lleve a cabo, se dependerá únicamente del semiconductor y de la fuente luminiscente que lo active, y no se dependerá de la temperatura [24, 25].

Para que un proceso fotocatalítico no se detenga, es necesario el controlar la temperatura del mismo, porque este proceso se lleva a cabo cuando existe una constante formación de radicales libres en el medio (estos gracias a la formación de excitones), pero al momento que se incrementa la temperatura en el sistema la eficiencia de la reacción aumenta pero esto no gracias a un proceso fotocatalítico, es decir el proceso se vuelve termoquímico (descomposición química generada por efecto del calor) por lo que este tipo de procesos se debe de mantener un control de temperatura por debajo de los 313 K en el sistema para confirmar que el resultado obtenido se debe únicamente al efecto fotocatalítico [92].

CAPITULO 4

Caracterización de Materiales

El precio de la grandeza es la responsabilidad.
Winston Churchill.

4. Caracterización Textural y Estructural

Para conocer las características de los materiales semiconductores se les realizaron pruebas de caracterización textural y estructural, cuyos resultados se muestran a continuación.

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

4.1.1 Análisis de DRX de las muestras de Ti-SBA-15 y TiO_2

En el caso de los materiales de Ti-SBA-15, la Figura 4.1 muestra los difractogramas a bajo ángulo de la SBA-15 original y las modificadas con la incorporación de Ti. En dicha imagen se tienen las reflexiones basales correspondientes de materiales de comportamiento mesoporoso de las diversas estructuras; de las cuales se tienen presentes las señales de los planos 100, 110 y 200 correspondientes a una estructura mesoporosa con un pseudordenamiento [58, 59]; en el caso específico de los materiales Ti-SBA-15 2.0 y Ti-SBA-15 1.0 se observa que posteriormente a la incorporación del Ti a la estructura siguen presentes las señales de los planos característicos pero se muestra un desplazamiento lateral en la posición 2θ debido a las interacciones (microtensiones) generadas por la incorporación del metal en la estructura de sílice [60].

Para el material Ti-SBA-15 0.5 como se tiene una mayor incorporación del Ti en el material, se obtiene una disminución considerable en las señales de los planos 110 y 200 debido a que la estructura pierde el ordenamiento original, este fenómeno en un mesoporoso fue reportado previamente en investigaciones anteriores [93].

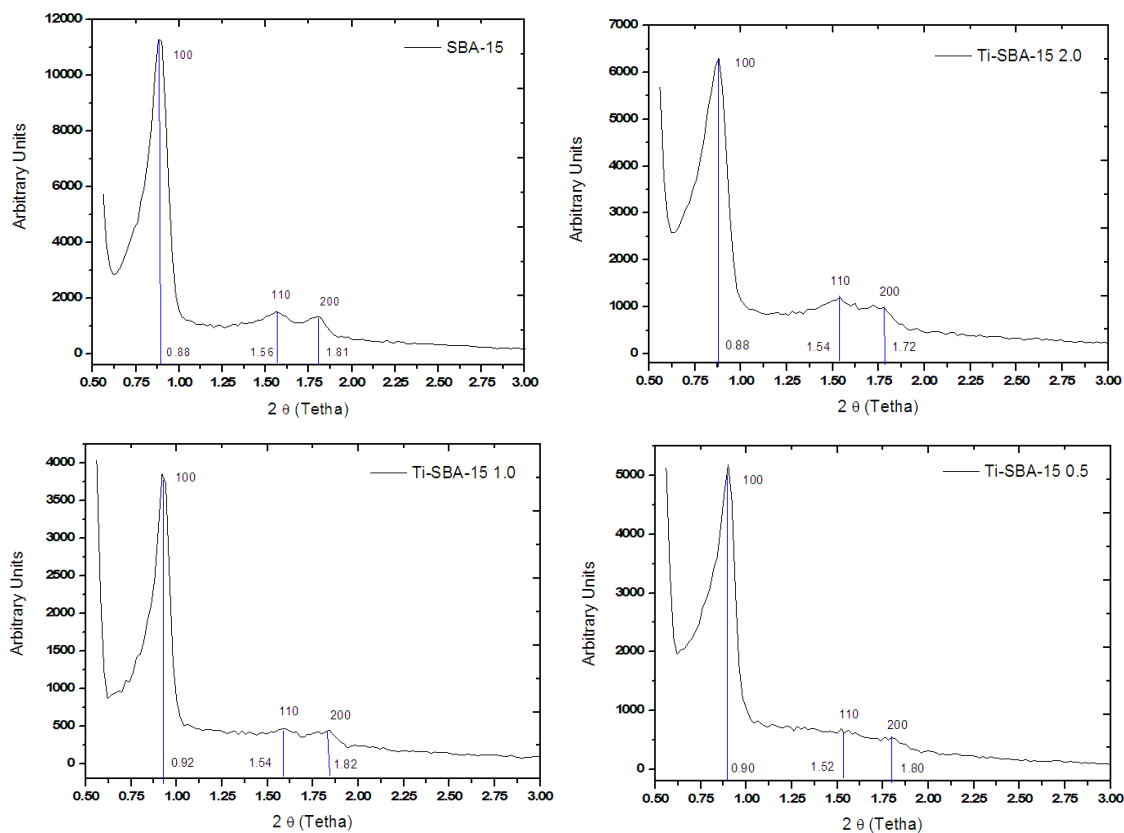


Figura 4.1. Patrones de DRX de las muestras de Ti-SBA-15 a bajo ángulo de barrido.

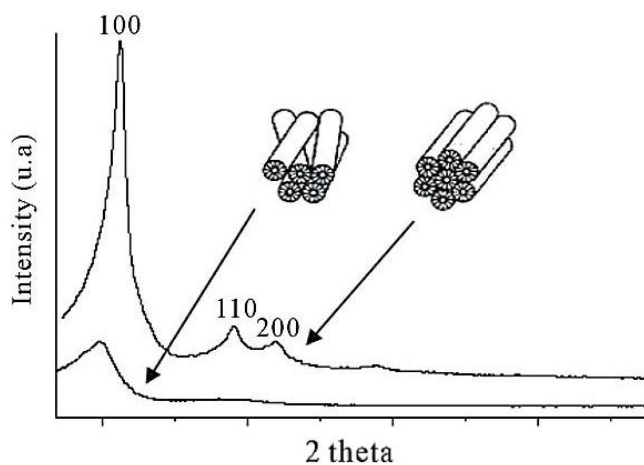


Figura 4.2. Patrones de DRX de un material mesoporoso antes y después de incorporar un óxido metálico [93].

Después de verificar la presencia de la estructura porosa de los materiales, posterior a la incorporación del Ti, se empleó el análisis de DRX a ángulos mayores para corroborar las fases del TiO_2 sintetizados, resultados que se observan en la Figura 4.3 siguiente:

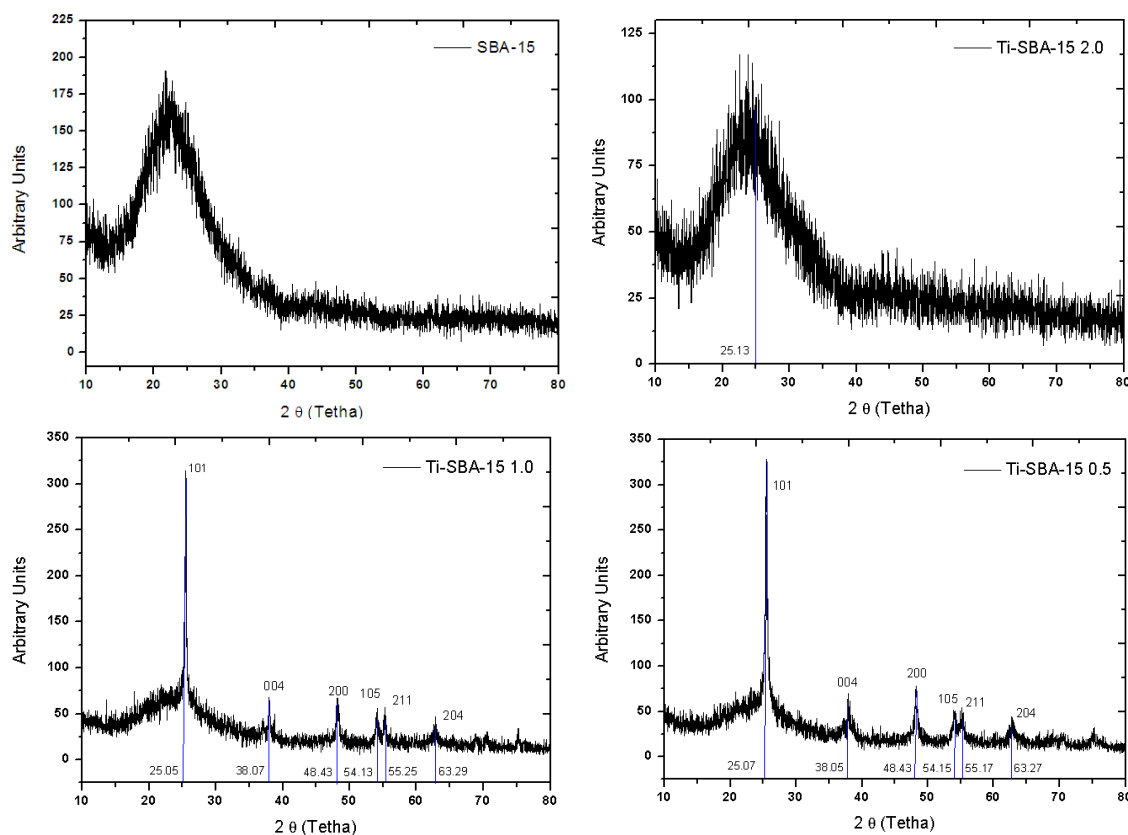


Figura 4.3. Patrones de DRX de las muestras de Ti-SBA-15 a un amplio ángulo de barrido.

Los difractogramas anteriores muestran que el TiO_2 obtenido en los materiales Ti-SBA-15 1.0 y Ti-SBA-15 0.5 se encuentran en fase anatasa, debido a que la señal principal de la estructura se ubica en la posición 25° de 2θ característico de la fase anatasa según la literatura [86, 87]; dicha señal se observa completamente definida esto porque en los materiales se incorporó inicialmente el TiO_2 en el interior de los poros, pero posteriormente obtuvieron segregados en la superficie del mismo óxido que incrementan las señales correspondientes a la formación de la fase anatasa. En el caso del Ti-SBA-15 2.0 no se observa completamente definida la señal característica debido a que como se tiene una mayor relación de silicio en este material las señales de la fase no son las predominantes, pero si se observa su contribución en el análisis,

esto gracias a que la señal máxima encontrada se ubica en la posición 25° indicando la presencia de la fase anatasa en una baja proporción [37, 94].

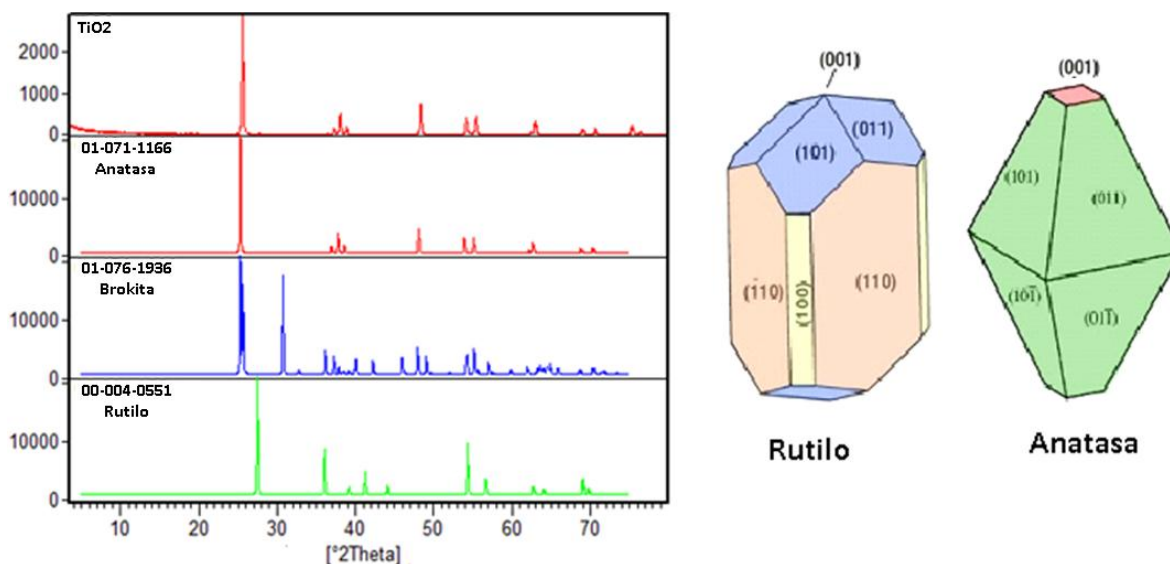


Figura 4.4. Patrones de DRX del TiO_2 y sus fases cristalinas comunes [95].

También para contar con una referencia durante la evaluación fotocatalítica, y observar el efecto de la incorporación a la estructura mesoporosa se recurrió a un TiO_2 anatasa comercial (Degussa P25), al cual se le realizó el análisis de DRX correspondiente, resultado que se encuentra en la Figura 4.4 previa, y en el cual se observan las señales características a la fase anatasa a los 25° , 38° , 48.4° , 54.1° , 55.1° y 63.2° , que corresponden a los planos 101, 004, 200, 105, 211, y 204 respectivamente; lo que a su vez confirma la presencia de la fase anatasa tanto en el material de la referencia como en los materiales sintetizados. Por último se determinó el tamaño de cristal de los materiales empleando la ecuación de Debye Scherrer, cuyos resultados se encuentran en la Tabla 4.1 siguiente:

Tabla 4.1. Determinación tamaño de cristal del TiO_2 en los materiales Ti-SBA-15.

Material	2θ	β (FMWH)	Tamaño (nm)
TiO_2	25.531	0.138	58.9
Ti-SBA 2.0	25.623	0.157	34.5
Ti-SBA 1.0	25.443	0.126	51.9
Ti-SBA 0.5	25.495	0.236	60.2

Hay que tener presente que los materiales SBA-15 son mesoporosos que mantienen un tamaño de diámetro de poro máximo de 50 nm, también hay que observar que el

TiO₂ presenta un tamaño de cristal entre los 35 a 60 nm; y con base a los resultados anteriores de los materiales Ti-SBA-15 1.0 y Ti-SBA-15 0.5 se encuentran pequeños aglomerados dispersos fuera de la estructura porosa del soporte (debido a que el tamaño obstruiría el poro de la SBA-15); esto debido a que estos semiconductores presentan la mayor proporción de Ti, lo que nos indica que en el interior de los poros se incorporó una capa de TiO₂ y de acuerdo a los espectros de DRX no existen cambios sustanciales en las reflexiones basales del TiO₂ en la SBA-15 por lo esto nos permite suponer que las partículas se encuentran en su mayoría en el exterior de la SBA-15 y no en los poros.

4.1.2 Análisis de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 y ZnO

También se realizó el análisis de DRX a los semiconductores de ZnO incorporado a la SBA - 15; cabe mencionar que el DRX de la SBA - 15 muestra un comportamiento típico de un material amorfo, y el ordenamiento que presenta es de tipo hexagonal de corto alcance, por lo cual en un largo alcance esta estructura mantiene desorden cristalográfico, resultados que se encuentran en la Figura 4.5.

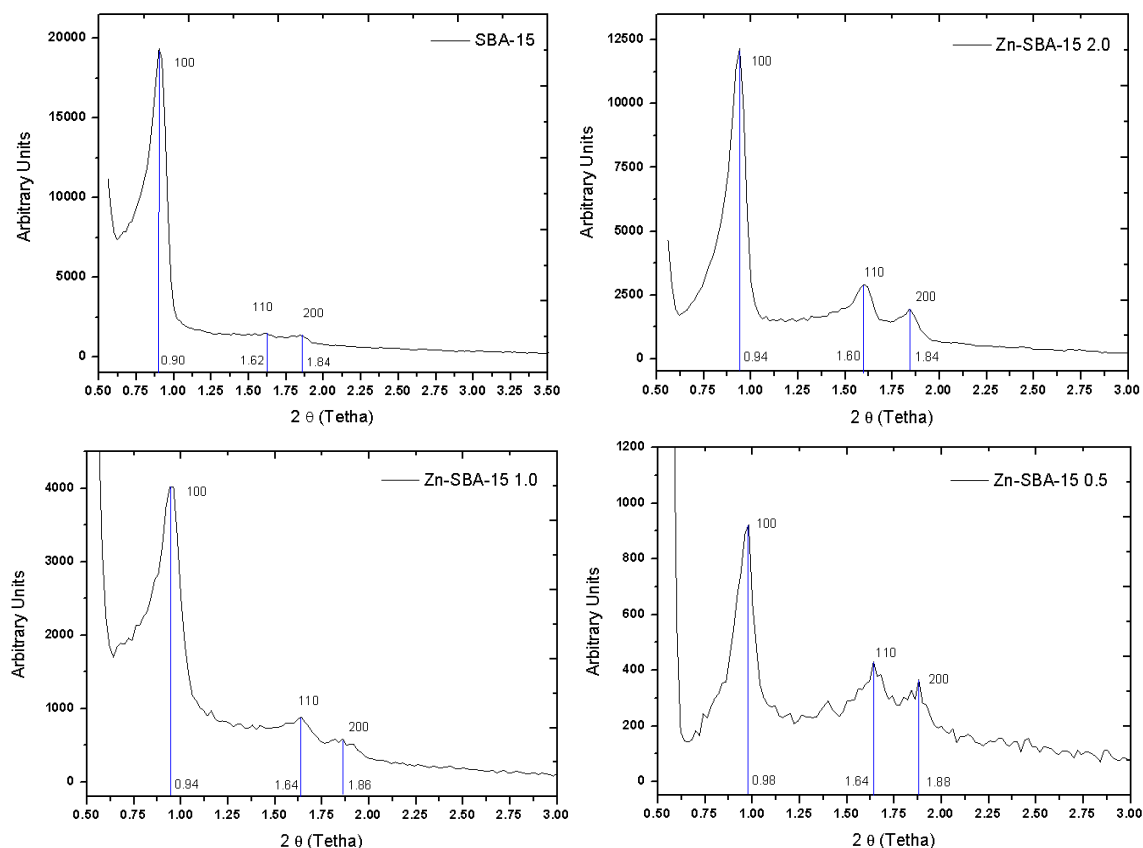


Figura 4.5. Patrones de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 a bajo ángulo de barrido.

Por último en el caso del Zn-SBA-15 0.5 tenemos una mayor disminución en la intensidad del plano principal, en el caso que la intensidad se asemeja a la de los planos secundarios, además de que el desplazamiento lateral se llevó en sentido opuesto al de los otros materiales observados (de zinc) esto se debe a que el óxido segregado de la estructura es de un gran tamaño, lo cual genera una cubierta (se puede considerar homogénea) que rodea a la estructura mesoporosa y que a su vez interfieren con las señales correspondientes al material SBA-15, también es posible afirmar que la estructura pseudordenada característica del soporte se mantiene debido a que se aprecian los 3 planos correspondientes. Después se realizó el estudio estructural del ZnO formado mediante un análisis de DRX a ángulo amplio de los materiales sintetizados, difractogramas que se tienen en la Figura 4.6.

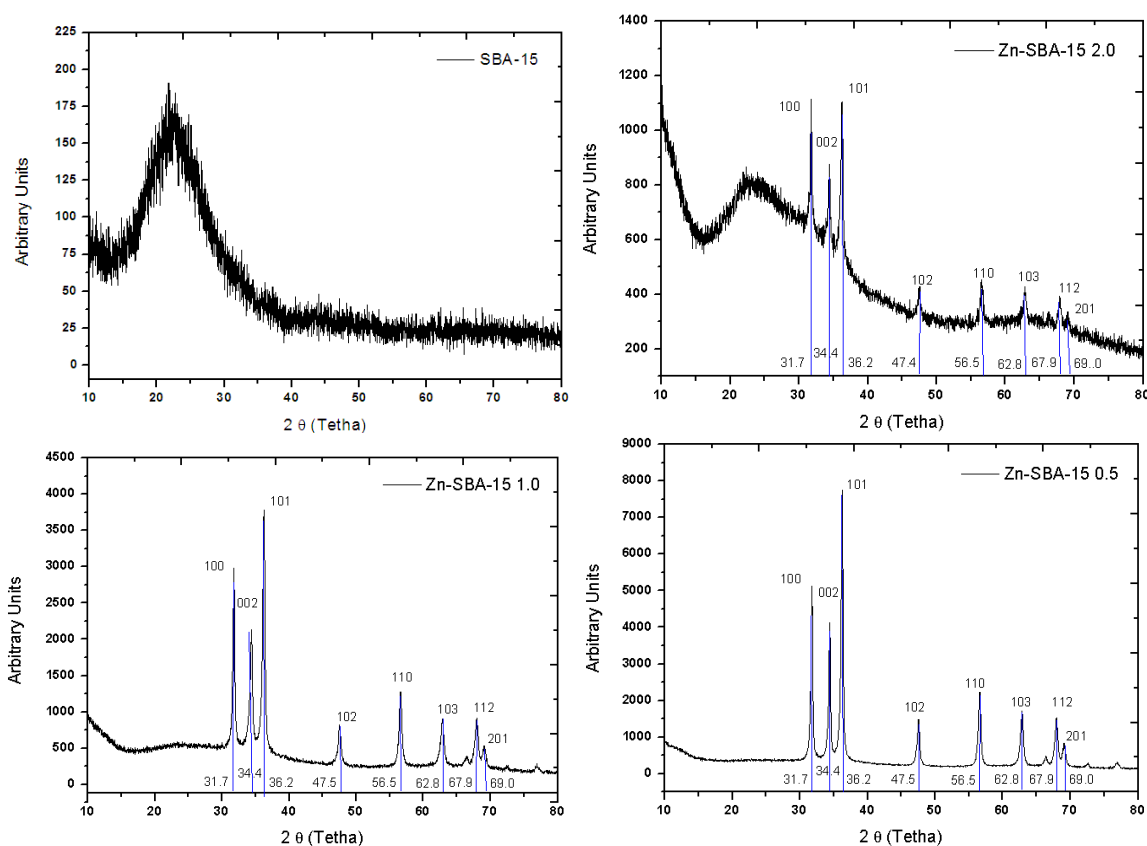


Figura 4.6. Patrones de DRX de las muestras de Zn-SBA-15 a un amplio ángulo de barrido.

Para este análisis en el caso de los 3 materiales Zn-SBA-15 se aprecia como resultado las señales correspondientes en las posiciones 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.4°, 58.5°, 62.8°, 67.9° y 69.0°; que corresponden a los planos 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 y 201,

lo que nos indica la formación de una fase wurtzita (forma hexagonal) del ZnO; la presencia de las señales bien definidas hace referencia a la formación de agregados consolidados de un tamaño superior a los 5 nm fuera de la superficie de la SBA – 15. Para contar con una referencia durante la evaluación fotocatalítica se recurrió a emplear un ZnO comercial (J. T. Baker), al cual se le realizó el análisis de DRX correspondiente y el difractograma obtenido se comparó con los patrones de difracción de un ZnO hexagonal (wurtzita) y un ZnO cubico (blenda), resultado mostrados a continuación en la Figura 4.7 [41, 46].

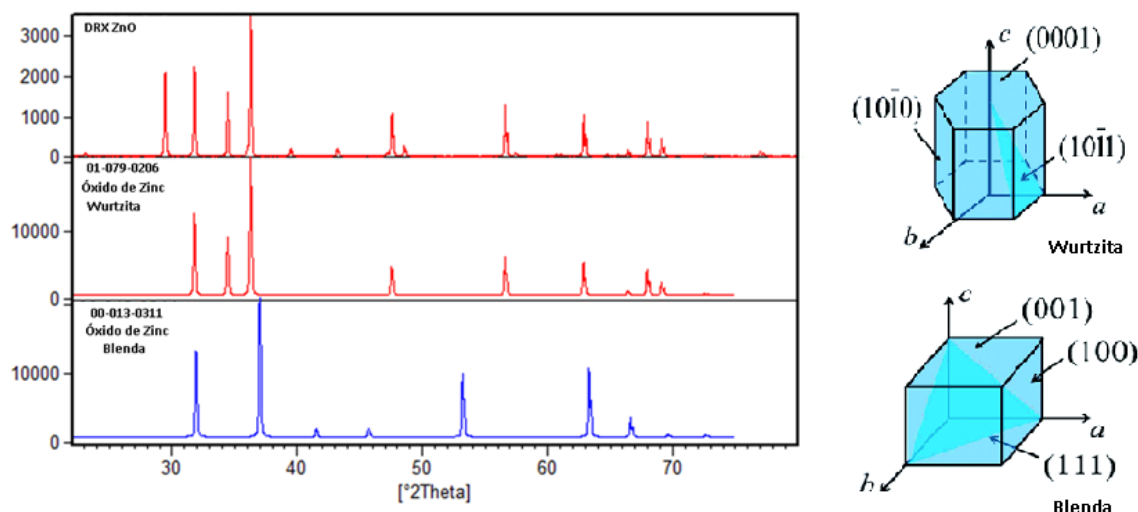


Figura 4.7. Patrones de DRX del ZnO y sus fases cristalinas comunes [46].

En base a los resultados observados anteriormente se comprueba que los materiales de zinc soportados y el material de referencia mantienen la fase wurtzita o hexagonal, aunque cabe resaltar que el ZnO comercial solo presenta poco más de un 81 % de esta fase, la parte restante corresponden a impurezas que presenta este material de otros compuestos. De igual manera que los materiales de Ti-SBA-15, a estos semiconductores se les determino el tamaño de cristal empleando la ecuación de Debye – Scherrer; cuyos resultados se encuentran la Tabla 4.2 siguiente.

Tabla 4.2. Determinación tamaño de cristal del ZnO y los materiales Zn-SBA-15.

Material	2 θ	β (FMWH)	Tamaño (nm)
ZnO	36.295	0.157	53.2
Zn-SBA 2.0	36.266	0.197	35.4
Zn-SBA 1.0	36.265	0.236	40.6
Zn-SBA 0.5	36.236	0.197	42.4

Como se mencionó previamente la SBA – 15 es un material mesoporoso que tiene un tamaño de poro de 50 nm, y de la tabla de resultado anterior se observa que el ZnO utilizado en el proceso mantiene tamaño cercano a los 53 nm; también se comprueba que el tamaño de cristal de los materiales con mayor proporción de Zn se encuentra alrededor de los 40 – 42 nm, lo que nos indica que existe una mayor incorporación de los átomos de Zn al interior de los poros, y al mismo tiempo existe la formación escasa de aglomerados consolidados de ZnO. Es importante mencionar que por las dimensiones que presenta el compuesto de zinc, disminuyen de manera considerable las dimensiones iniciales de la porosidad del soporte.

4.1.3 Análisis de DRX de las muestras de Cu-SBA-15 y CuO

Por último a los materiales de Cu-SBA-15, también se les realizó el análisis de DRX correspondiente, tanto a bajo ángulo de escaneo, a un amplio ángulo de medición. En el primer caso para confirmar la presencia de la estructura porosa del soporte se obtuvieron los patrones de DRX que se aprecian en la Figura 4.8 a continuación.

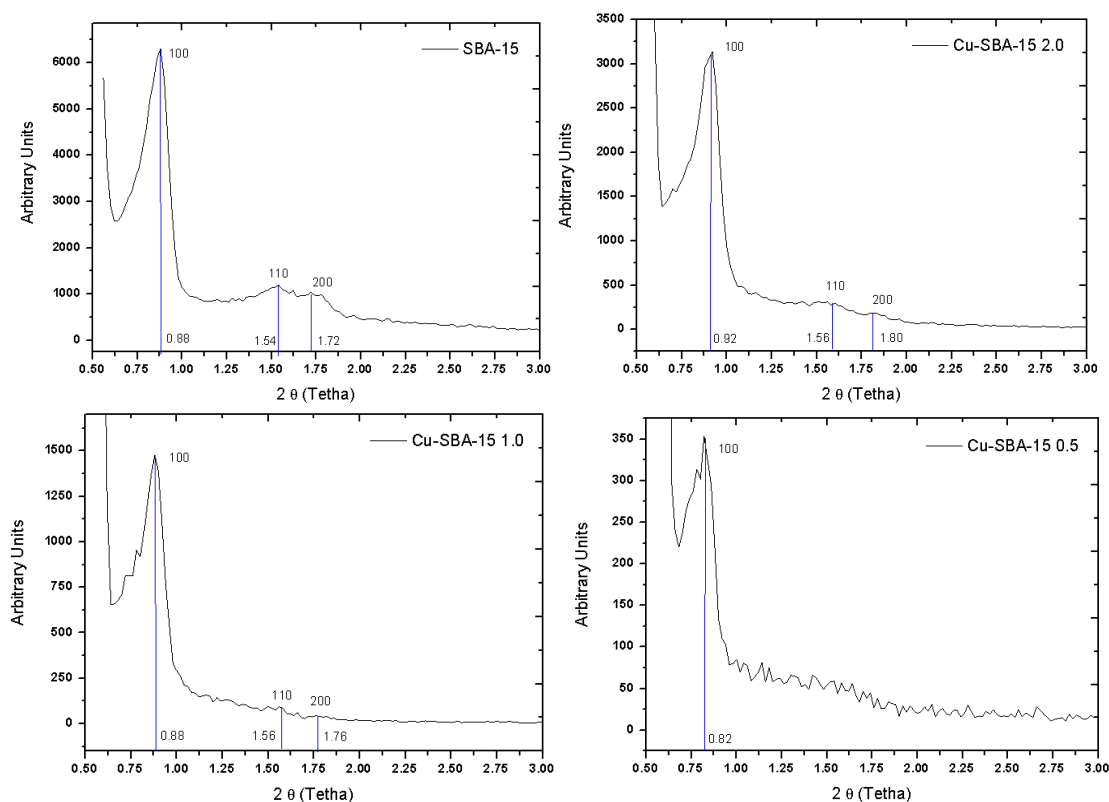


Figura 4.8. Patrones de DRX de las muestras de Cu-SBA-15 a bajo ángulo de barrido.

Inicialmente se observan completamente definidas las señales propias de la estructura mesoporosa de la SBA – 15 a los 0.88° , 1.54° y 1.72° ; de los planos 100, 110 y 200 respectivamente, y posteriormente a la incorporación de los átomos de Cu se aprecia en el Cu-SBA-15 2.0 una disminución en la intensidad tanto de la señal principal de la estructura, como también en las señales secundarias por la formación de aglomerados en la superficie de la estructura porosa, además se contempla un desplazamiento lateral (derecha) de las señales que es provocada por las microtensiones generadas por la incorporación de los átomos de Cu a la estructura del soporte. Para el caso de los materiales de Cu-SBA-15 1.0 y el Cu-SBA-15 0.5, se tiene una disminución en la intensidad de la señal característica del compuesto, y se pierden o desaparecen las señales secundarias esto ocasionado por que la estructura porosa se mantiene presente en el material constituido, pero la periodicidad del ordenamiento es el que se pierde, provocado por los aglomerados constituidos fuera de la superficie, también como en el caso del Cu-SBA-15 2.0 se observan fenómenos de microtensiones a causa de la incorporación de átomos de Cu estructuralmente [93].

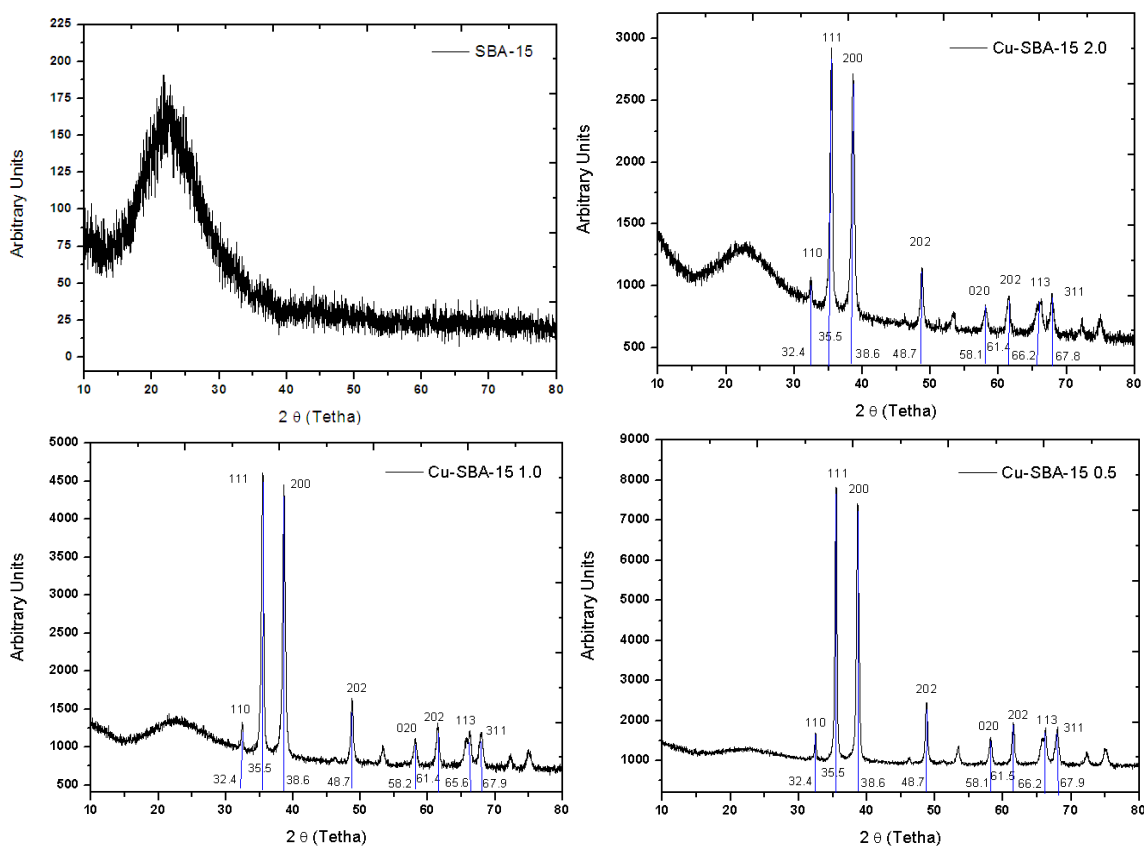


Figura 4.9. Patrones de DRX del Cu-SBA-15 a un amplio ángulo de barrido.

En base a los resultados observados anteriormente se tienen presentes las señales en las posiciones 32.4° , 35.5° , 38.6° , 48.7° , 58.1° , 66.2° y 67.9° ; que corresponden a los planos cristalográficos 110, 111, 200, 202, 020, 113 y 311 respectivamente, que son las reflexiones basales de la estructura de CuO, que como se mencionó previamente se debe por la formación de agregados en la superficie del material, es importante recalcar que mientras se presente una mayor proporción de óxido de cobre incorporado, las señales características se ven intensificadas. Por último para contar con una referencia durante la evaluación fotocatalítica se recurrió a un CuO (Fermont); al cual se le realizó el análisis de DRX respectivo y al resultado obtenido se le comparo con los patrones correspondientes al CuO y al Cu₂O, los cuales se encuentran en la Figura 4.10.

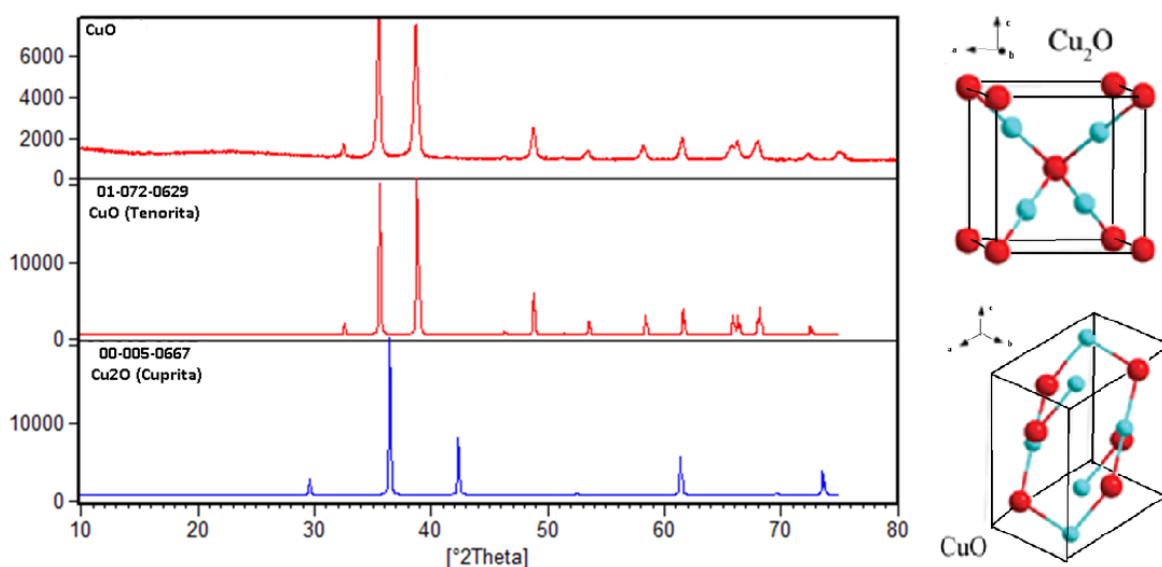


Figura 4.10. Patrones de DRX y estructura cristalográfica del CuO y Cu₂O [96, 97].

Tabla 4.3. Determinación tamaño de cristal del CuO y los materiales Cu-SBA-15.

Material	2 θ	β (FMWH)	Tamaño (nm)
CuO	35.578	0.216	39.1
Cu-SBA 2.0	35.508	0.256	30.2
Cu-SBA 1.0	35.531	0.236	32.6
Cu-SBA 0.5	35.525	0.276	35.3

Con estos resultados observados en los patrones de DRX anteriores se confirma la presencia de la estructura del CuO tanto en la muestra referencia, así también como en los

materiales soportados a la SBA – 15; y de igual forma a estos semiconductores se les determino el tamaño de cristal empleando la ecuación de Debye – Scherrer; cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.3. Los resultados anteriores muestran que los tamaños obtenidos por estos materiales se manifiestan entre los 30 – 35 nm, para todos los semiconductores de Cu soportados; por lo que no la incorporación se realizó dentro de la porosidad de la estructura, por lo cual no se obtuvo una gran formación de aglomerados en la superficie externa del mesoporoso. De igual manera el CuO referencia empleado maneja un tamaño cercano a los 40 nm, por lo cual no también presenta buenas propiedades fotocatalíticas durante un proceso. Finalmente de los estudios de DRX se puede observar que en los tres casos que se encuentran fases segregadas de TiO₂, ZnO y CuO sobre la superficie (interna y externa) de la SBA-15.

4.2 Fisisorción de Nitrógeno

Las isothermas correspondientes a los Ti-SBA-15, se presentan a continuación.

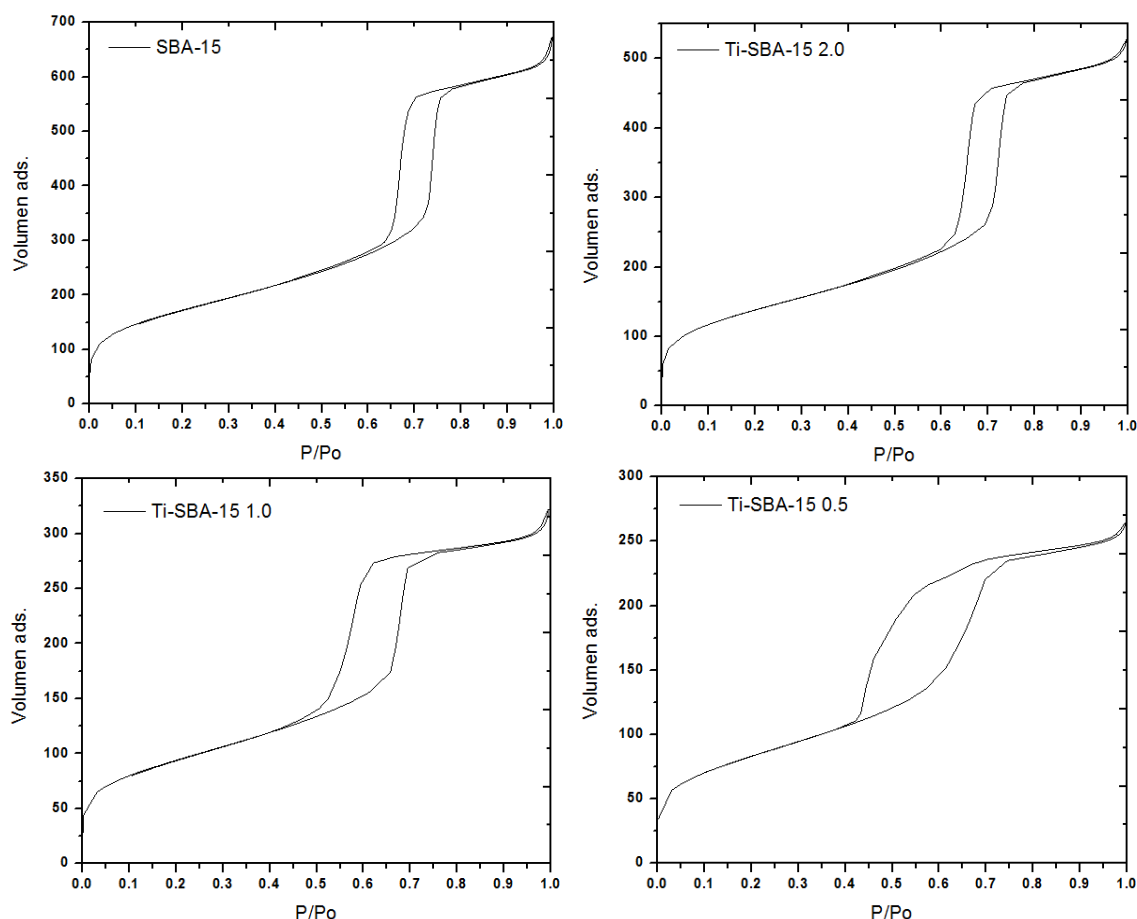


Figura 4.11. Isothermas de Adsorción – Desorción de los materiales Ti – SBA – 15.

Retomando las isotermas anteriores se observa que la SBA - 15 presenta un comportamiento típico del Tipo IV (según la IUPAC) que corresponde a materiales mesoporosos y mantiene un lazo de histéresis a elevadas presiones relativas (0.65 - 0.75). En el caso específico de los materiales Ti-SBA-15 2.0 y Ti-SBA-15 1.0 se observa que el llenado de la monocapa se mantiene constante hasta los 0.05 (de P/P_0), la generación de las multicapas entre los 0.5 - 0.6 de presión relativa y posteriormente se lleva a cabo el llenado de los poros, y dando hincapié a la formación de un lazo de histéresis típico de la estructura mesoporosa, solo que estos a su vez mantienen un mayor intervalo en su presión relativa (esto ocasionado por la disminución del tamaño de poro) [98, 99]. En los casos anteriores se aprecia que el lazo de histéresis es del Tipo H1 (según la IUPAC) que es característico de porosidades con forma cilíndrica; pero en el caso del material Ti-SBA-15 0.5 que presenta un lazo de histéresis entre el intervalo de 0.4 - 0.8, cambia su comportamiento a un Tipo H2 (según la IUPAC), típico de porosidades con forma de cuello de botella (tintero).

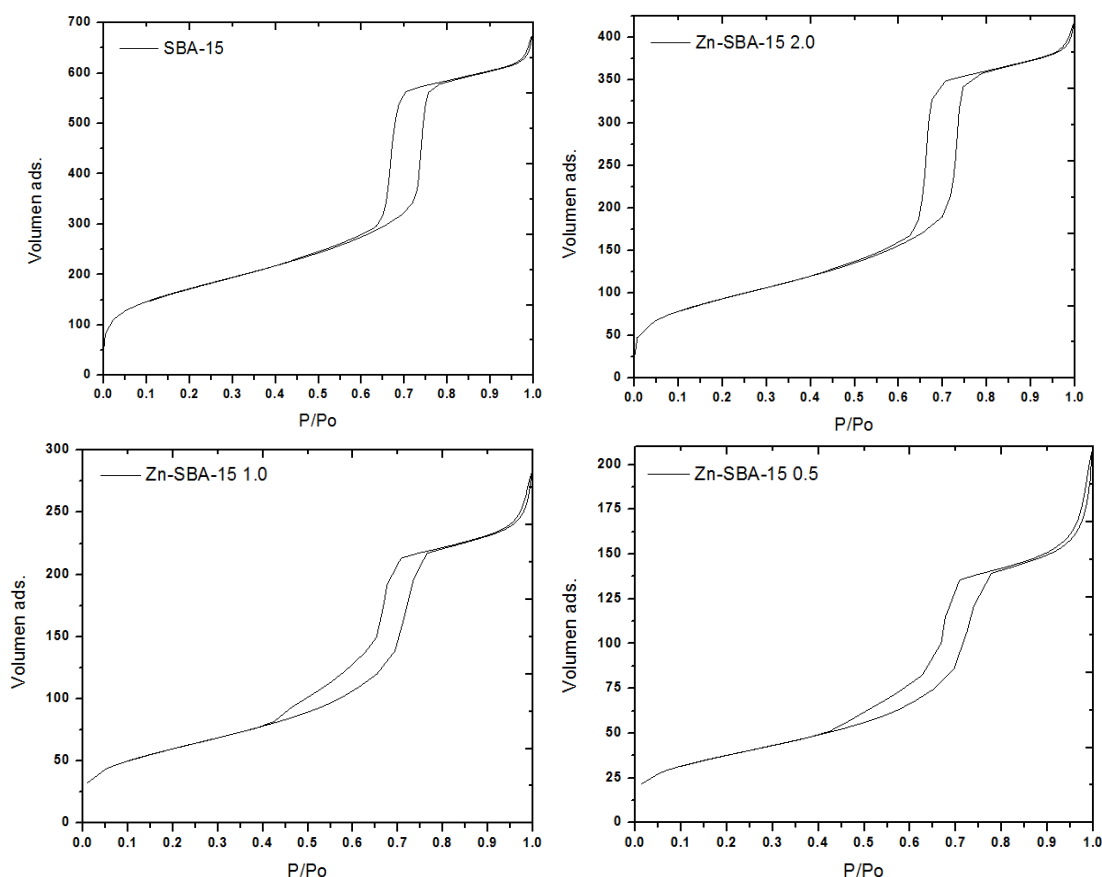


Figura 4.12. Isotermas de Adsorción – Desorción de los materiales Zn – SBA – 15.

También otro de los análisis realizados fue el estudio textural a las muestras de los materiales Zn-SBA-15, de los cuales las isothermas obtenidas se tienen en la Figura 4.12 previa; de los cuales como se mencionó anteriormente se tiene una isoterma del Tipo IV característica para mesoporosos; en el caso del material Zn-SBA-15 2.0 se presenta un comportamiento semejante en el tamaño y forma del lazo de histéresis (Tipo H1 con poros cilíndricos) por lo cual se mantiene la forma y el tamaño de poro. Pero en el caso de Zn-SBA-15 1.0 y el Zn-SBA-15 0.5 en un primer punto el intervalo de presión relativa se encuentra entre 0.4 – 0.8, además de modificar el comportamiento del lazo de histéresis, mostrando un comportamiento del Tipo H1 pero con un cambio en la dirección en la ruta de desorción aproximadamente a los 0.65 (de P/Po) lo cual es característico porque dentro del interior del poro se formaron aglomerados que generan poros más estrechos [100].

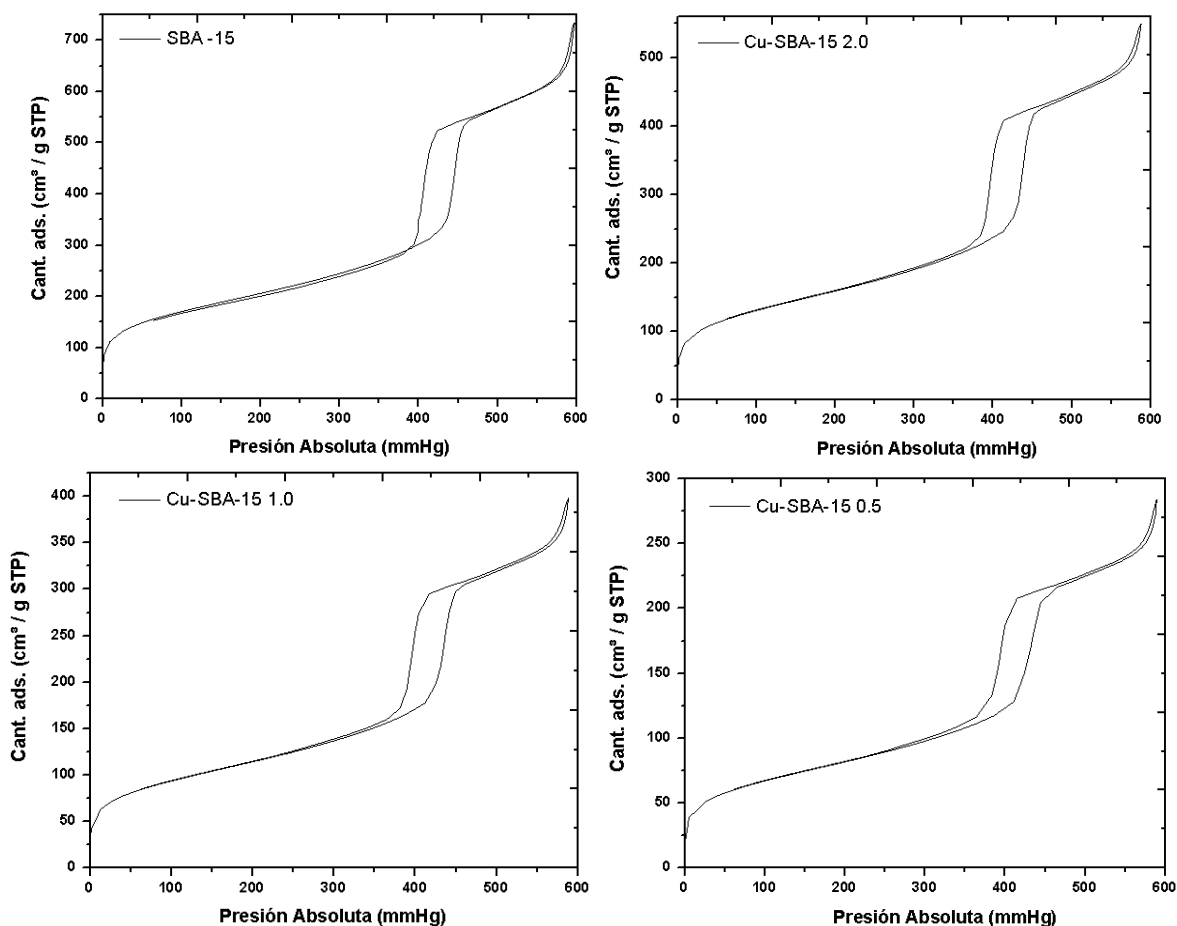


Figura 4.13. Isothermas de Adsorción – Desorción de los materiales Cu – SBA – 15.

Otro de los análisis que se llevaron a cabo fue el realizado a los materiales Cu-SBA-15, de los cuales las isothermas de adsorción – desorción se contemplan en la Figura 4.13 anterior. Los resultados obtenidos muestran para el caso de las cuatro isothermas un comportamiento característico para materiales mesoporosos, en donde la isoterma se presenta en un intervalo entre los 375 mmHg y los 500 mmHg (aprox.), además de mantener el mismo tipo de lazo de histéresis (Tipo H1 de forma cilíndrica), por lo que no cambia de forma y no se generan agregados concentrados en una zona, lo que quiere decir que no se presentan cambios en el estrecho del poro. El cambio que se observa es la cantidad adsorbida (que se ve disminuida), decir que la forma de poro se mantiene pero las dimensiones cambian al incorporar las capas con átomos de cobre.

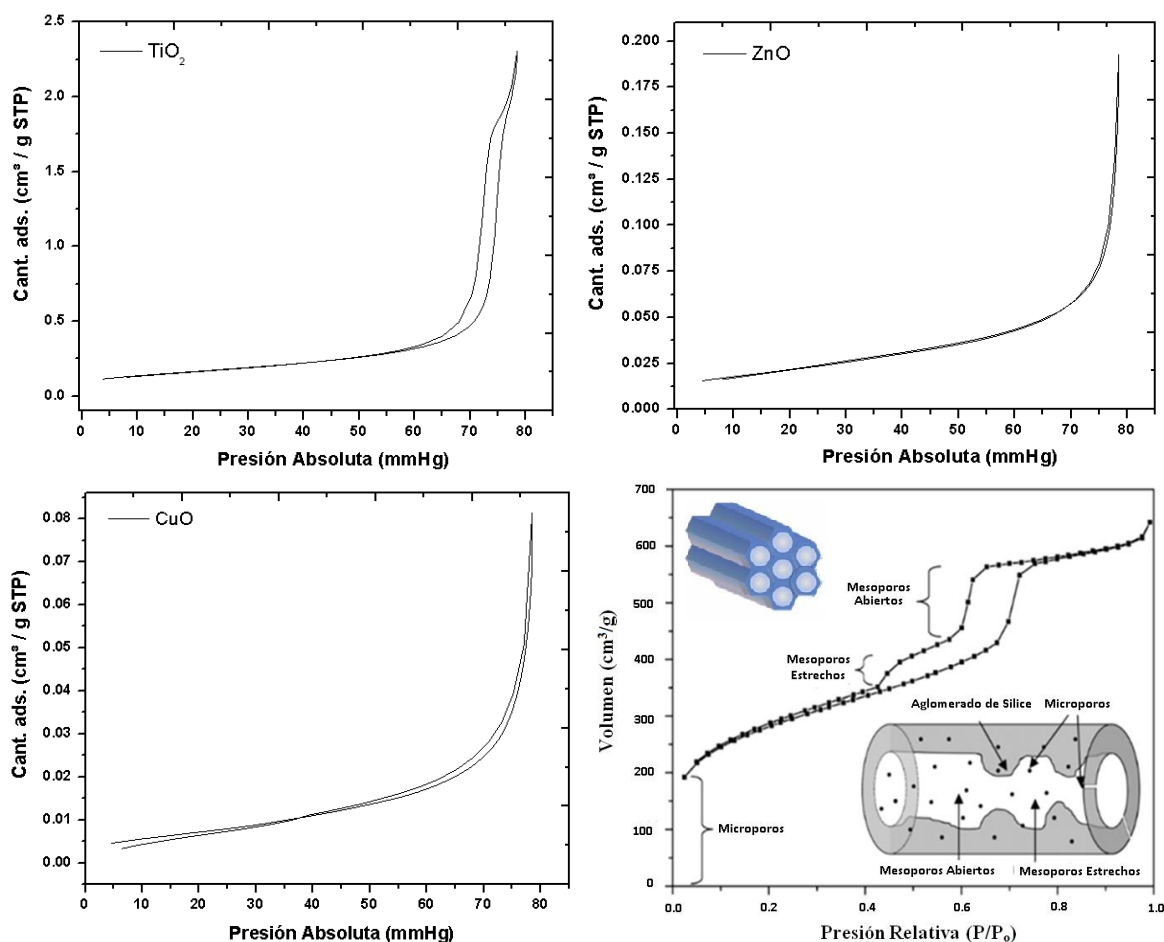


Figura 4.14. Isothermas de Adsorción – Desorción de TiO_2 , ZnO y CuO , referencia de isoterma de un material mesoporoso SBA – 15 [100].

Por último para contar con una referencia en las condiciones texturales de los óxidos metálicos se realizó un análisis de adsorción – desorción de N_2 , del cual las isotermas obtenidas se muestran en la Figura 4.14 previa. De las cuales se contempla que las isotermas presentes tanto para el TiO_2 , ZnO y CuO pertenecen al Tipo III (según la IUPAC) que es característica de materiales que presentan macroporosidad; pero en este caso no es que las muestras analizadas cuenten con porosidad en su estructura, sino que la técnica considera al espacio entre partícula y partícula como una macroporosidad. También este tipo de isotermas presentan una interacción de superficial baja, por lo cual el sistema se trabaja a bajas presiones relativas y ocasionando una condensación capilar cuando se acerca a una $P/P_o = 1$ [69]. Como a las muestras anteriores a estos materiales se realizó la determinación de las condiciones texturales (tamaño y volumen de poros, además de determinar área específica), resultados que se resumen en la Tabla 4.4 siguiente:

Tabla 4.4. Caracterización textural de materiales semiconductores soportados.

Muestra	Área Específica (Área BET)	Área Específica (Desorción BJH)	Volumen de Poro (Desorción BJH)	Diámetro de Poro (Desorción BJH)
SBA-15	614.2416 m ² /g	603.6154 m ² /g	1.082543 cm ³ /g	39.869 Å
Ti-SBA-15 2.0	492.3499 m ² /g	508.2079 m ² /g	0.867200 cm ³ /g	34.128 Å
Ti-SBA-15 1.0	335.0317 m ² /g	400.5515 m ² /g	0.561972 cm ³ /g	28.060 Å
Ti-SBA-15 0.5	297.3810 m ² /g	430.1890 m ² /g	0.502142 cm ³ /g	23.345 Å
TiO₂	12.1420 m ² /g	12.9560 m ² /g	0.079843 cm ³ /g	246.505 Å
Zn-SBA-15 2.0	336.3778 m ² /g	395.9616 m ² /g	0.712698 cm ³ /g	35.998 Å
Zn-SBA-15 1.0	217.1120 m ² /g	285.8678 m ² /g	0.495526 cm ³ /g	34.668 Å
Zn-SBA-15 0.5	136.3430 m ² /g	177.0160 m ² /g	0.350081 cm ³ /g	29.554 Å
ZnO	1.6243 m ² /g	1.4685 m ² /g	0.006794 cm ³ /g	185.054 Å
Cu-SBA-15 2.0	469.3300 m ² /g	433.3636 m ² /g	0.859850 cm ³ /g	36.683 Å
Cu-SBA-15 1.0	336.5895 m ² /g	314.1386 m ² /g	0.623573 cm ³ /g	31.700 Å
Cu-SBA-15 0.5	240.8488 m ² /g	226.2277 m ² /g	0.444208 cm ³ /g	29.271 Å
CuO	0.5575 m ² /g	0.7808 m ² /g	0.003056 cm ³ /g	156.560 Å

Con base en los resultados anteriores se observa primero una comparación entre el resultado de área específica obtenido por el método BET y el que entrega el método BJH, de los cuales se aprecian notables diferencias como por ejemplo el caso del material SBA – 15 tiene 614.24 m²/g (BET) y 603.61 m²/g (BJH), o también los materiales de Cu-SBA-15 que muestran un comportamiento que se apega a lo mencionado en la teoría de adsorción física, en donde el método BET entregara áreas superiores a la real y el método BJH proporciona resultados más cercanos a la

realidad. Pero en el caso de los materiales Ti-SBA-15 y Zn-SBA-15 el resultado obtenido no corresponde a la tendencia descrita, esto gracias a que el método BJH por la consideración que tiene de un llenado total de poros y la formación posterior de una capa de saturación, para la determinación del área se ve superado por los agregados formados en la superficie de la estructura de manera irregular al incorporar los compuestos metálicos de Ti y Zn; por lo cual en estos casos específicos de estos materiales el valor más apropiado para la determinación del área es el dato proporcionado por el método BET.

Por otra parte se observa una tendencia de disminución en el tamaño del diámetro de los poros de manera constante, porque el mayor tamaño de diámetro se tiene con la SBA - 15 cuando no se le ha incorporado ningún compuesto metálico (39.86 Å), y posteriormente a la adición de estas especies como por ejemplo el Ti-SBA-15 0.5 es el que presenta el tamaño de poro más pequeño (23.34 Å) esto ocasionado por una mayor incorporación de la capa del compuesto metálico de interés. Por último los volúmenes de los poros presentan variaciones cuando se comparan entre sí, esto se debe a que en algunos de los casos se presenta una porosidad constante en su forma cilíndrica (solo con la disminución de sus dimensiones), pero en otro de los casos se tiene que en el interior de la forma cilíndrica se generaron agregados ubicados en zonas específicas (lo que propicio un poro más estrecho en algunos puntos y disminución de volumen); pero también existieron eventos en los cuales las apertura de los poros disminuyen su tamaño (cerrando la boquilla y formando un tintero) y modifican el volumen del poro.

4.3 Espectroscopia de UV - Vis (RD - UV - Vis)

En la Figura 4.15 siguiente se muestran los datos de $F(R)$ tratados con la ecuación de K-M para los materiales de Ti-SBA-15, el TiO_2 y el soporte de SBA - 15, según la transición electrónica correspondiente para cada semiconductor. De los cuales se aprecia que la SBA - 15 presenta un E_g superior a los 6 eV, lo cual lo ubica fuera del intervalo de un material semiconductor (0 - 4 eV); mientras tanto el TiO_2 de referencia cuenta con un E_g de 3.2 eV (típico de la fase anatasa) y los materiales Ti-SBA-15 mantienen un E_g entre 2.96 - 3.29 eV (según cada material) observando una transición indirecta en estos materiales, lo que nos dice que presentan una fase anatasa pero el E_g se ve desplazado por el efecto que ejerce la SBA - 15 en la estructura del material [101]. Más adelante en la Tabla 4.3 se resumen los resultados obtenidos por la determinación de E_g y la longitud que requiere cada semiconductor para excitarse.

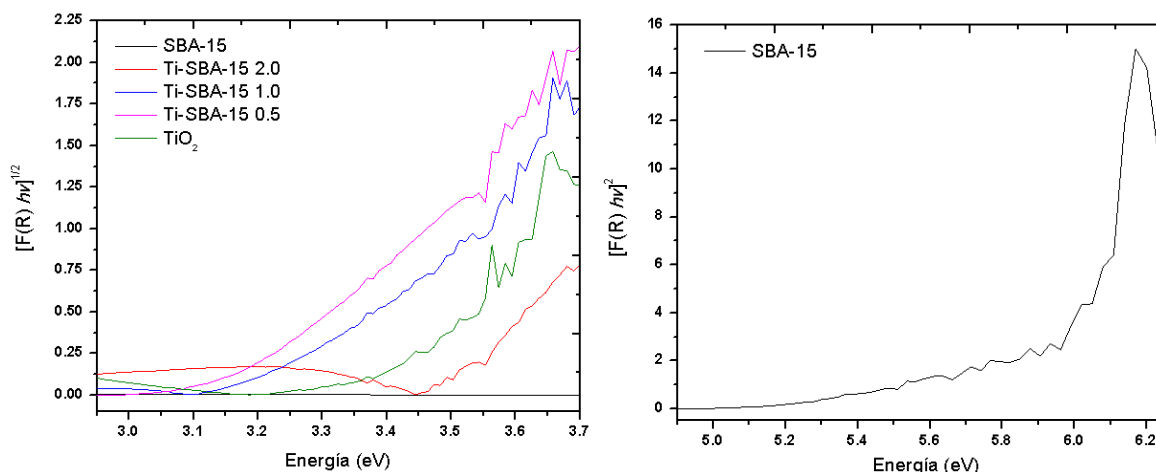


Figura 4.15. Determinación del estrecho de la banda de energía para los materiales Ti-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka–Munk.

También se realizó el mismo análisis y tratamiento a los datos obtenidos de los materiales de Zn-SBA-15; resultados que se encuentran como se observó en el caso previo la SBA – 15 presenta un E_g fuera del intervalo contemplado para los materiales semiconductores (que es superior a 6 eV), mientras tanto el ZnO mantiene un E_g de 3.17 eV, el cual se encuentra lejano a los 3.37 eV que se reportan en literatura para la fase wurtzita de ZnO [102] esto porque hay que considerar que la referencia comercial presenta impurezas que no se identificaron por lo cual existe amplia posibilidad que este(os) agente(s) externos generen la disminución del E_g ; también es necesario tener presente que aunque la fase blenda de zinc (cubica) cuenta con una brecha de banda de 3.24 eV [103], los difractogramas de Rayos X de amplio ángulo muestran el comportamiento para una fase hexagonal para este material. Por otro lado los semiconductores de Zn-SBA-15 tienen una brecha de banda entre los 2.95 eV (para la mayor proporción de zinc) y los 3.09 eV (para el caso de a menor relación de zinc), efecto causado por la presencia del soporte SBA – 15 en el compuesto, y como se observó hace un instante en la muestra de ZnO, el E_g se encuentra alejado del reportado en literatura (3.24 eV) pero los resultados de DRX muestran un comportamiento de estructura wurtzita con estos materiales [104].

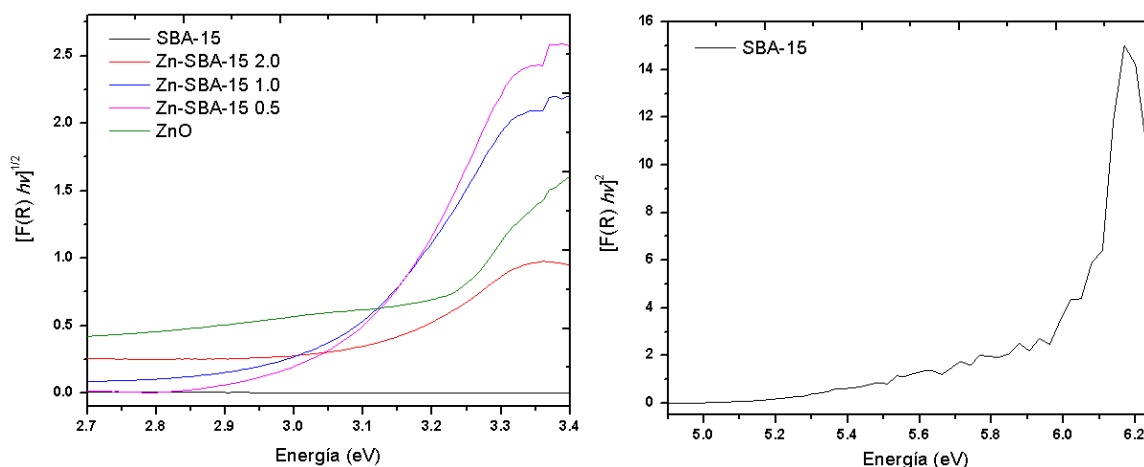


Figura 4.16. Determinación del estrecho de la banda de energía para los materiales Zn-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka–Munk.

Por último este análisis y tratamiento de los datos se realizó también a los materiales de cobre, de los cuales los resultados obtenidos son considerando una transición directa entre bandas y se muestran en la Figura 4.17 siguiente. Como se hizo mención anteriormente el E_g de la SBA – 15 se encuentra por encima de los 6 eV, y en el caso del CuO se determinó un ancho de banda de 1.51 eV, el cual es muy cercano al que se reporta en la literatura para este compuesto 1.56 eV [105]. Para los materiales de Cu-SBA-15 se aprecian valores de E_g muy semejantes que oscilan entre los 1.42 eV y los 1.44 eV respectivamente, lo cual refleja el cambio de la brecha de energía prohibida para estos materiales gracias al efecto ocasionado por la presencia de la SBA – 15 en la estructura del material [106]; además de proporcionar un incremento considerable en el área específica del semiconductor, el soporte mesoporoso de sílice juega un papel importante en el desarrollo de la banda de energía prohibida, debido que proporciona diversos defectos a la estructura, entre los cuales se encuentran principalmente vacancias (de manera puntual), o también se tienen defectos de tipo Schottky (de forma estructural) debido a la formación de vacancias por pares de electrones; para ambos casos las vacancias se reflejan como la formación de sitios interbandas o entre bandas que facilitan el desplazamiento de un electrón entre banda y banda, por lo cual el ancho de la brecha de banda prohibida disminuye por este fenómeno [107].

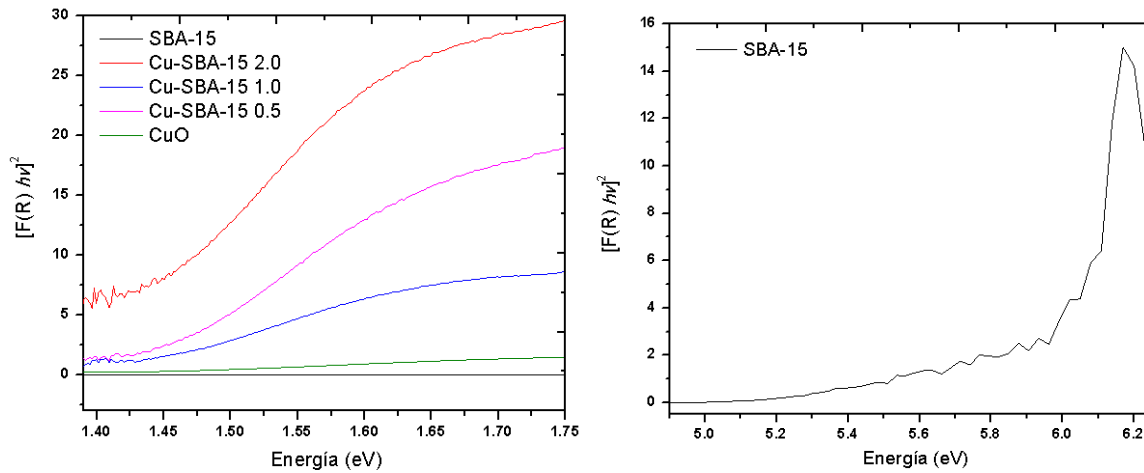


Figura 4.17. Determinación del estrecho de la banda de energía para los materiales Cu-SBA-15 empleando RD-UV-Vis y el método de Kubelka–Munk.

Con base a las determinaciones anteriores en donde se empleó la reflectancia difusa de UV – Vis y la ecuación de la transformada de Kubelka – Munk se obtuvo el ancho de la brecha de energía prohibida; y recurriendo a las ecuaciones de energía de la mecánica cuántica es posible conocer que longitud de onda se requiere (es decir cuanta energía se necesita) para generar la excitación electrónica del semiconductor. Los resultados se resumen en la Tabla 4.5 siguiente:

Tabla 4.5. Determinación de ancho de banda prohibida y longitud de onda de los materiales semiconductores soportados de Ti, Zn y Cu.

Material	$[F(R) hv]^n$ (eV)	Long. Onda (nm)	Transición
SBA-15	6.11	203	Directa
TiO ₂	3.23	383	Indirecta
TiSBA15 2.0	3.29	377	Indirecta
TiSBA15 1.0	3.03	408	Indirecta
TiSBA15 0.5	2.96	418	Indirecta
ZnO	3.17	393	Indirecta
ZnSBA15 2.0	3.09	401	Indirecta
ZnSBA15 1.0	3.03	408	Indirecta
ZnSBA15 0.5	2.95	419	Indirecta
CuO	1.51	821	Directa
CuSBA 15 2.0	1.44	858	Directa
CuSBA 15 1.0	1.43	866	Directa
CuSBA 15 0.5	1.42	870	Directa

Con base a los resultados anteriores se observa que los materiales con presencia de Ti en su composición requieren emisiones luminiscentes que se encuentren dentro de la región ultravioleta (del espectro electromagnético), lo cual presenta una limitante en su uso como material semiconductor. Mientras tanto los materiales que contienen Zn requieren de una energía luminiscente dentro de la región visible (aunque dentro de esta región es la zona con la energía más alta), lo que se traduce como un mayor número de aplicaciones en comparación al Ti; y por último los materiales con Cu son los que presentan la brecha más baja, por lo cual en comparación con los materiales anteriores es más fácil emplearlos satisfactoriamente en procesos fotocatalíticos.

4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Mediante el análisis de DRX a bajo ángulo se corroboraron las señales características para un material que presenta un desorden estructural de largo alcance, por lo cual estas muestras amorfas cuentan con un orden estructural de corto alcance mediante el acomodo de los diferentes grupos funcionales presentes; por lo cual la técnica de espectroscopia por FTIR es útil para la proporcionar información de las diversas especies observando bandas de vibraciones características del compuesto (SBA – 15), tales como son el Si – OH, Si – O, Si – H, Si – O – C, Si – C, C – O y O – H [108].

En el primer caso se analizaron los materiales de Ti-SBA-15 en un intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , resultados que se encuentran en la Figura 4.18 siguiente. Los resultados obtenidos confirman la presencia de las interacciones características de material mesoporoso tipo SBA – 15, tales como son el estiramiento de las moléculas de Si – OH (grupo silanol) alrededor de los 3448 cm^{-1} , en esta región también se ubican las bandas de las vibraciones de extensión de los hidrógenos del grupo O – H. De igual manera las bandas ubicadas alrededor de los 1636 cm^{-1} son respuesta de las vibraciones de desdoblamiento del grupo silanol, señales que se traslapan con las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C – O – C. Alrededor de los 1230 cm^{-1} y los 1096 cm^{-1} encontramos las señales de vibración simétrica y asimétrica de extensión característica del Si – O – Si; también en esta región encontramos solapadas las señales de vibración de Si – O – C, C – O – C y Si – C. También las vibraciones que se encuentran cerca de 956 cm^{-1} refieren a las vibraciones de estiramiento del grupo silanol libre en la superficie amorfa del sólido y traslapadas se encuentran las bandas de las vibraciones de estiramiento; la banda ubicada a los 799 cm^{-1} y hasta los 790 cm^{-1} corresponde a la señal de vibraciones simétricas de la estructura formada por grupos Si – O – Si; y por último se aprecia entre 480 cm^{-1} a los 455 cm^{-1} se asocian las señales de las vibraciones de flexión del

grupo Si – O – Si [108, 109]. Al incorporar una mayor proporción de átomos de titanio a esta estructura, las bandas siguen presentes (por lo cual estos grupos funcionales persisten), pero como es de esperarse la intensidad de las mismas se ve disminuida conforme aumenta la proporción de Ti.

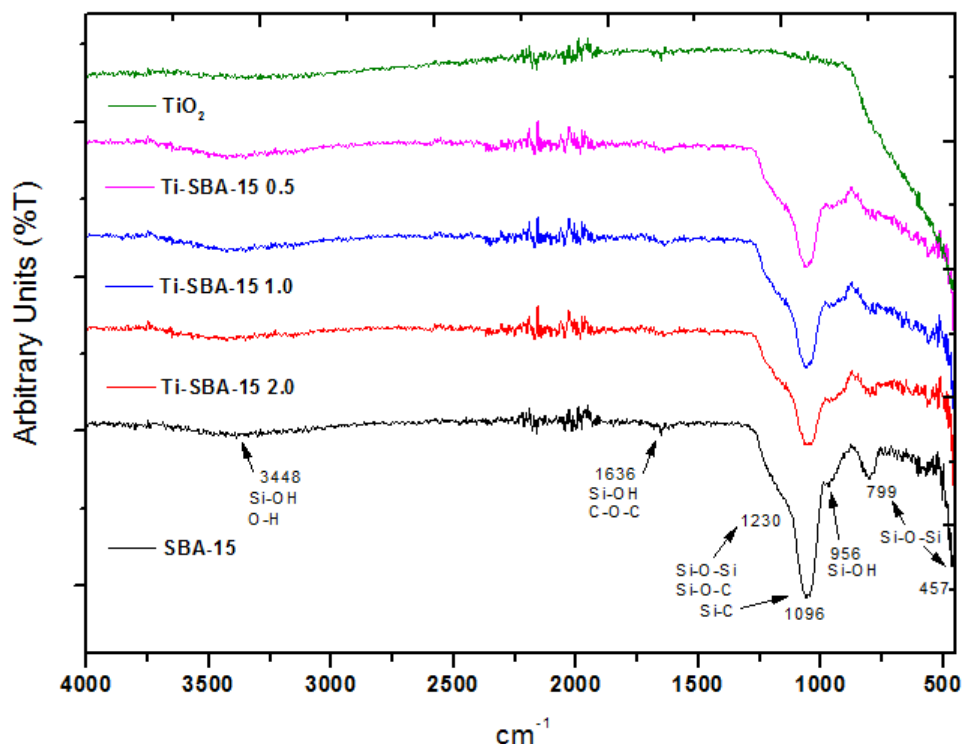


Figura 4.18. Espectros de FTIR de los materiales de Ti-SBA-15.

Posteriormente se analizaron los materiales de Zn-SBA-15 en el mismo intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , resultados que se observan en la Figura 4.19 siguiente. De igual manera los resultados obtenidos confirman la presencia de interacciones de estiramiento de Si – OH cerca de los 3448 cm^{-1} , y también en esta región se ubican las bandas correspondientes a las vibraciones de extensión de los hidrógenos del O – H. De igual forma las bandas ubicadas alrededor de los 1636 cm^{-1} son respuesta de las vibraciones de desdoblamiento de grupo silanol, señales que se traslapan con las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C – O – C. Entre el intervalo de los 1230 cm^{-1} y los 1096 cm^{-1} encontramos las señales de vibración simétrica y asimétrica de extensión característica del Si – O – Si; adicionalmente se ubican solapadas las señales de vibración de Si – O – C, C – O – C y Si – C (en menor proporción). También la señal correspondiente a las vibraciones que se encuentran cerca de 956 cm^{-1} refieren a las vibraciones de estiramiento del grupo silanol libre en

la superficie y traslapadas se encuentran las bandas de las vibraciones de estiramiento; la banda ubicada a los 799 cm^{-1} y hasta los 790 cm^{-1} corresponde a la señal de vibraciones simétricas de la estructura formada por grupos Si – O – Si; y por último se aprecia entre 480 cm^{-1} a los 455 cm^{-1} se asocian las señales de las vibraciones de flexión del grupo Si – O – Si [108, 109]. Al adicionar los átomos de Zn a la estructura, la intensidad de las bandas de vibración disminuye en mayor proporción mientras incrementa la cantidad de átomos adicionados; de igual manera las señales ubicadas entre 1230 cm^{-1} a los 956 cm^{-1} adicionalmente de la disminución de la intensidad existe un ensanchamiento por un reacomodo de los grupos funcionales (disminución del grupo Si – O – Si y pérdida paulatina del grupo Si – OH) por la incorporación metálica del Zn.

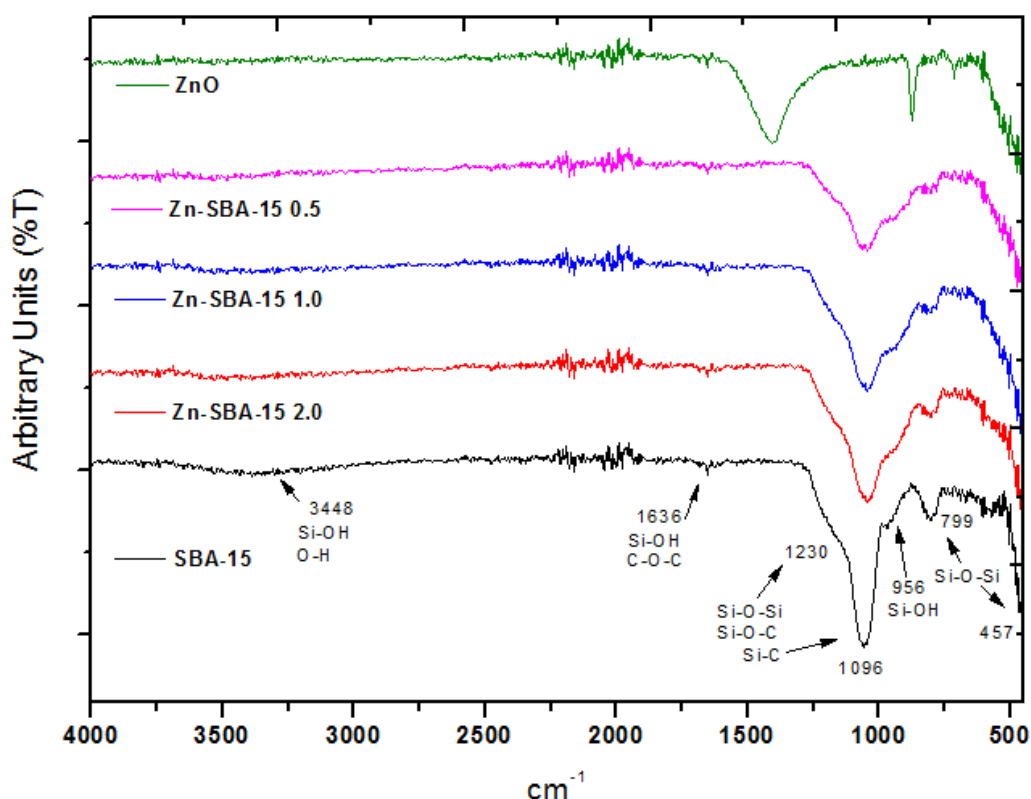


Figura 4.19. Espectros de FTIR de los materiales de Zn-SBA-15.

Por último se realizó el análisis de los materiales de Cu-SBA-15 en el mismo intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , resultados que se encuentran en la Figura 4.20 siguiente. Los gráficos obtenidos confirman la presencia de las interacciones correspondientes a un mesoporoso de SiO_2 , como son las vibraciones de estiramiento de Si – OH cerca de los 3448 cm^{-1} , en esta región también se ubican las bandas

correspondientes a las vibraciones de extensión de los hidrógenos de los grupos O - H. También las bandas ubicadas alrededor de los 1636 cm^{-1} son respuesta de las vibraciones de desdoblamiento del grupo silanol, señales que se traslapan con las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C - O - C. Entre los 1230 cm^{-1} y los 1096 cm^{-1} ubicamos las señales de vibración simétrica y asimétrica de extensión característica del Si - O - Si; de igual forma en esta región se encuentran solapadas las señales de vibración de Si - O - C, C - O - C y Si - C. También las vibraciones que se encuentran cerca de 956 cm^{-1} refieren a las vibraciones de estiramiento del grupo silanol libre en la superficie amorfa del sólido y traslapadas se encuentran las bandas de las vibraciones de estiramiento; la banda ubicada entre los 799 cm^{-1} y los 790 cm^{-1} corresponde a la señal de vibraciones simétricas de la estructura formada por grupos Si - O - Si; y por último se aprecia entre 480 cm^{-1} a los 455 cm^{-1} se asocian las señales de las vibraciones de flexión del grupo Si - O - Si [108, 109].

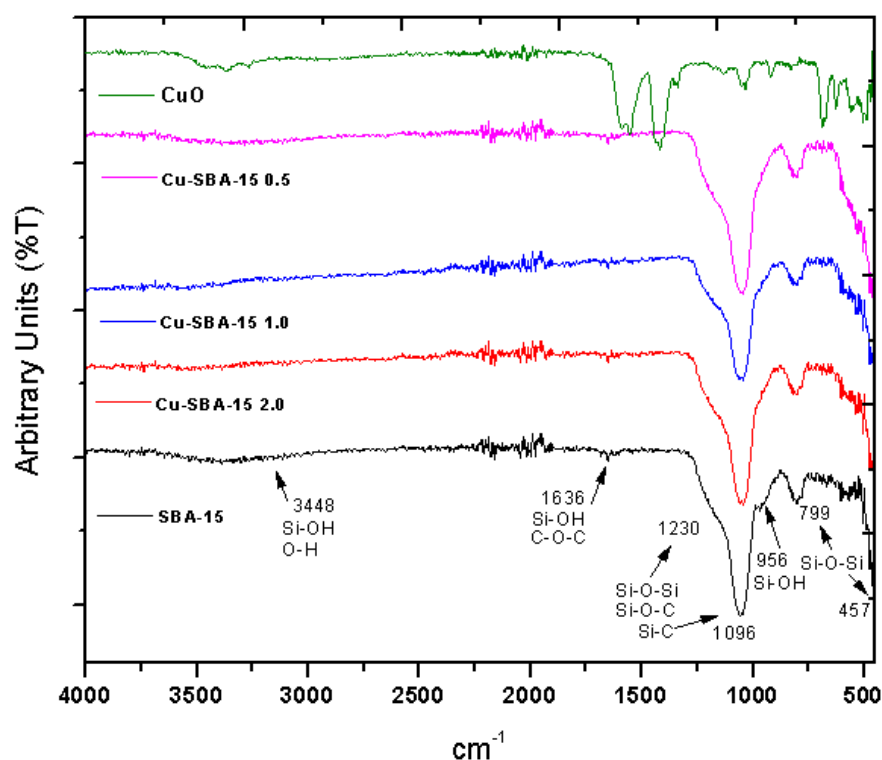


Figura 4.20. Espectros de FTIR de los materiales de Cu-SBA-15.

En el primer caso analizando los materiales de Ti-SBA-15 y los materiales Zn-SBA-15 se observa una disminución en la intensidad y ensanchamiento de las bandas observadas en el intervalo entre 1230 cm^{-1} a los 956 cm^{-1} , y al incorporar las especies metálicas correspondientes; esto debido a que estos compuestos (óxidos metálicos)

se adicionan a la superficie interna (dentro de los poros) y la superficie externa (fuera de la estructura), dando pie a la formación de agregados los cuales interfieren en las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales en este intervalo de análisis. Pero en último caso en el análisis de los materiales Cu-SBA-15 las bandas características ubicadas en el intervalo entre 1230 cm^{-1} a los 956 cm^{-1} no disminuye considerablemente su intensidad, pero si se aprecia un ligero ensanchamiento posterior a la incorporación de la especie metálica; esto debido a que el óxido metálico se incorporó en mayor proporción a la superficie externa del compuesto, y la superficie en la porosidad presenta una baja (casi nula) incorporación del CuO.

4.5 Espectroscopia Raman

En un primer caso de estudio se analizó el un material mesoporoso SBA - 15, resultado que se encuentra y se compara con una referencia en la Figura 4.21 siguiente; se aprecian notablemente las señales a los 485 , 538 , 790 , 810 y 977 cm^{-1} , el espectro observado es semejante a una sílice pura con la excepción de la señal a los 977 cm^{-1} que es relevante para un sistema mesoporoso; las señales a los 790 y 810 cm^{-1} corresponden a la vibración de los grupos siloxano ($R_1 - Si - R_2$), mientras tanto las vibraciones de anillos de grupos siloxano ($Bc - Si - R$) y por último la señal correspondiente a los 977 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones superficiales de los grupos silanol ($Si - OH$), característico de la superficie de un SBA-15.

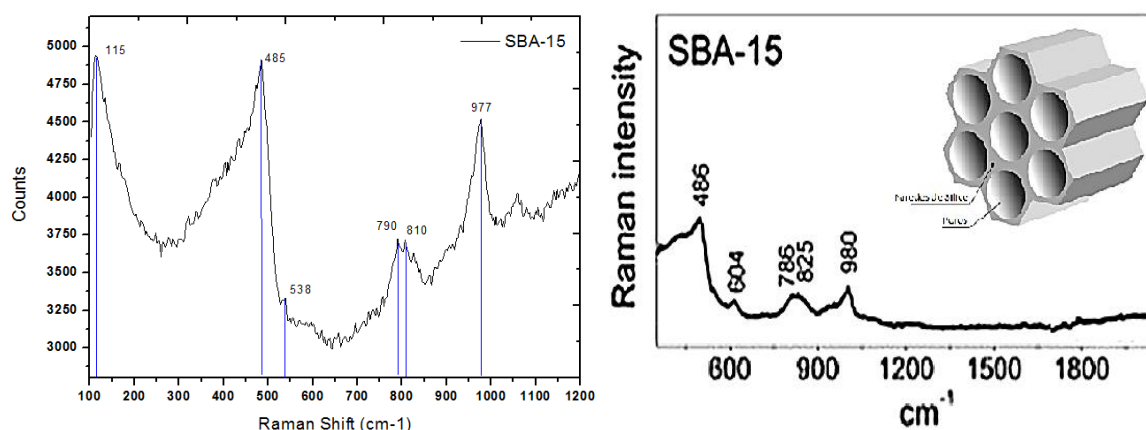


Figura 4.21. Espectro Raman del material SBA-15 comparado a referencia [110, 111].

Posteriormente por la sensibilidad de la espectroscopia raman en la identificación de fases cristalográficas (debido a su gran sensibilidad), se realizó el análisis de

identificación de fase presente en las muestras que contienen Ti en su composición; como se mencionó previamente con esta técnica es posible el dislumbrar las diferentes estructuras cristalinas del TiO_2 , la fase anatasa por ejemplo se identifica por mantener un espacio tetragonal centrado en caras perteneciente al grupo espacial D_{4h} (I_{41} / amd) mantiene seis modos vibracionales activos para raman ubicados entre la región de $100 - 650 \text{ cm}^{-1}$, lo cuales están ubicados en un material monocristal a los $144 (E_g)$, $197 (E_g)$, $399 (B_{1g})$, $513 (A_{1g})$, $519 (B_{1g})$ y $639 (E_g) \text{ cm}^{-1}$ [112]. Mientras tanto la estructura rutilo que mantiene una estructura tetragonal simple y pertenece al grupo D_{4h} (P_{42} / mnm), para este compuesto solo se cuentan cuatro modos normales de vibración activos para raman que son $143 (B_{1g})$, $447 (E_g)$, $612 (A_{1g})$ y $826 (B_{2g}) \text{ cm}^{-1}$ [113, 114].

A continuación en la Figura 4.22 se observan los espectros de vibración raman correspondientes a las muestras de Ti-SBA-15 y la muestra de referencia de TiO_2 ; en el primer caso la muestra TiO_2 se observan presenta su señal con mayor intensidad a los 139 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración (E_g), también se aprecian notablemente tres señales que corresponden a los siguientes modos de vibración $390 (B_{1g})$, $512 (A_{1g})$ y $633 (E_g) \text{ cm}^{-1}$, por último en menor intensidad se ubica el modo de vibración a los 190 cm^{-1} correspondiente a (E_g); resultados que apegan a las señales esperadas para la fase anatasa del TiO_2 , pero con la observación que existe un desplazamiento lateral (hacia la izquierda) general de las señales, esto debido que la muestra comercial analizada cuenta con imperfecciones estructurales que no se encuentran en un monocristal, además las señales detectadas en esta muestra se asocian a las frecuencias de vibración características para el (E_g) corresponde a la vibración causada por el enlace Ti - O (tensión), mientras tanto el modo (B_{1g}) se asocia a las vibraciones del enlace Ti - O - Ti (torsión). Para el caso de análisis de los materiales Ti-SBA-15 0.5 y Ti-SBA-15 1.0 es fácil apreciar las señales características para la fase anatasa, en el caso de la vibración más intensa la ubicamos a los $143 (E_g)$ y $146 (E_g) \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, adicionalmente las vibraciones correspondientes a los modos (B_{1g}), (A_{1g}) y (E_g) de la fase anatasa se distinguen sin problema en ambos casos, por último la señal de menor intensidad del modo vibracional (E_g) también se encuentra presente en ambos espectros resultantes; además se observa un desplazamiento lateral en cada caso y esto es gracias a la información que proporciona la estructura mesoporosa de la SBA - 15, también las señales en ambos casos se encuentran bien definidas porque la cantidad de Ti presente en la estructura fue igual o mayor a la cantidad presente de silicio (condiciones iniciales de síntesis), por lo cual las señales generadas por la SBA - 15 son de menor intensidad y se encuentran solapadas con las del TiO_2 . Adicionalmente como se mencionó

previamente en otras pruebas anteriores de caracterización, en estos materiales se generaron agregados óxidos en la superficie del soporte, los cuales generan que la intensidad de las diversas señales provocadas por los modos normales de vibración se vea incrementadas.

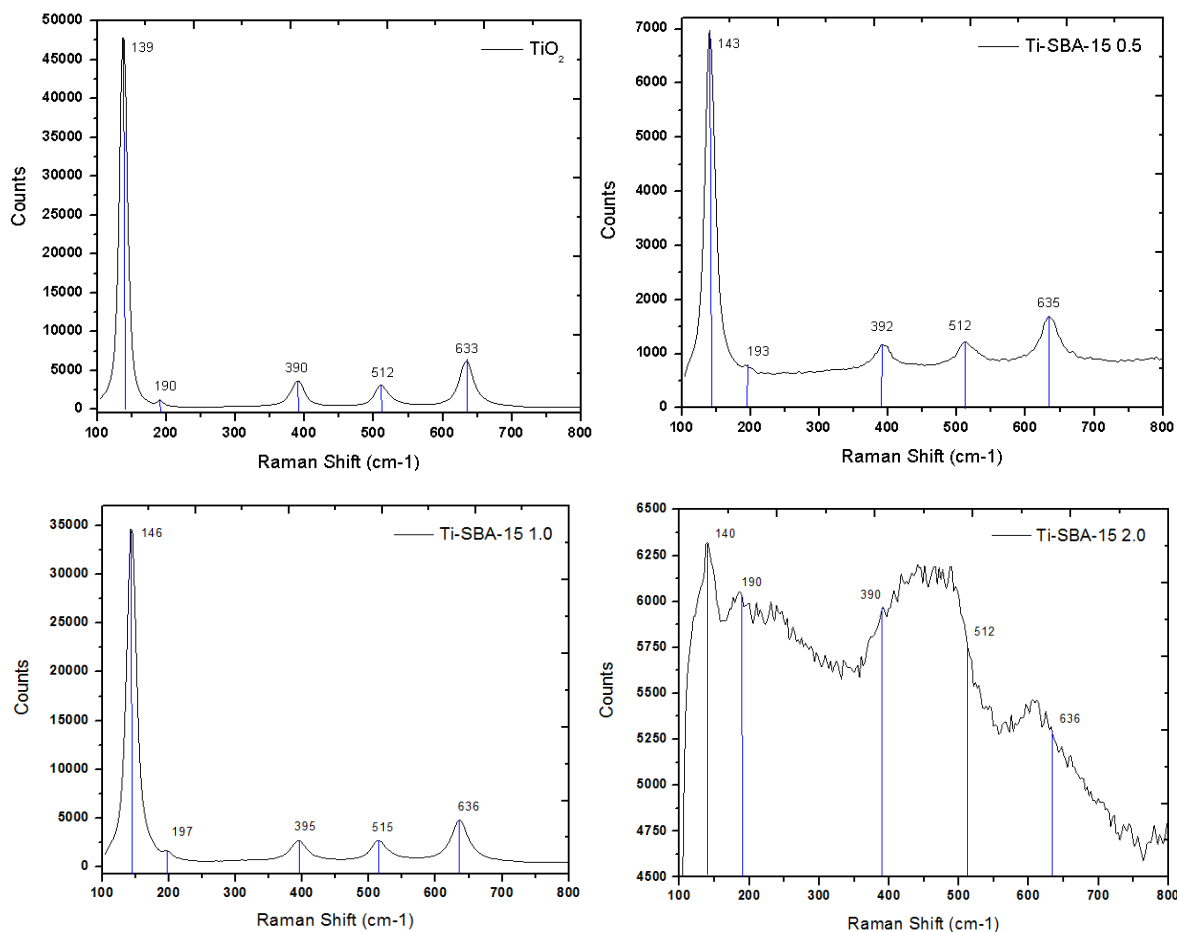


Figura 4.22. Espectros de Raman de los materiales de Ti-SBA-15 y TiO₂.

Por otra parte en el caso del estudio del material Ti-SBA-15 2.0 (material con una menor presencia de Ti con respecto a la cantidad de Si, por las condiciones iniciales de síntesis), manifiesta un comportamiento semejante al de los materiales previamente descritos, porque se distingue sin problema la señal más intensa del modo de vibración a los 140 (E_g) cm^{-1} , pero en el resto de las señales ocasionadas por los modos normales de vibración ubicados a los 390 (B_{1g}), 512 (A_{1g}) y 633 (E_g) cm^{-1} se ven opacados (se distinguen con dificultad) por el efecto de las señales causados por los enlaces de la estructura mesoporosa; adicionalmente en el caso de la señal del

modo normal de vibración ubicada a los $190 \text{ (E}_g\text{) cm}^{-1}$ se observa con mayor facilidad (comparado con las señales anteriores) esto gracias a que las señales generadas por la por la vibración de los enlaces de la SBA – 15 en este intervalo ($\sim 190 \text{ cm}^{-1}$) son menores en comparación a las señales que se presentan en el intervalo ubicado entre los $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Con estos resultados es posible el afirmar que las señales detectadas para el Ti-SBA-15 2.0 son débiles pero corresponden a una fase anatasa del TiO_2 , ubicada en el interior del soporte mesoporoso; también cabe resaltar que la disminución de la intensidad de las señales indica un ensanchamiento de las bandas de vibración, lo cual está asociado con la presencia de altas frecuencias fonónicas típica de materiales nanoestructurados, por lo cual los cristales presentan un tamaño menor a los 50 nm , resultado que concuerda con lo reportado en la determinación del tamaño de cristal por DRX (ecuación de Debye – Scherrer).

Posteriormente se realizó el análisis de estudio raman a las muestras de ZnO ; el cual es un semiconductor que presenta diversas estructuras cristalinas, la wurtzita (hexagonal) y la blenda de zinc (cubica). Para el caso de la estructura wurtzita pertenece al grupo espacial $P6_3mc$, por lo cual el ZnO presenta cuatro señales características que se generan por los modos vibracionales correspondientes que son $330 \text{ (2E}_2\text{)}$, $379 \text{ (A}_1\text{)}$, $410 \text{ (E}_1\text{)}$ y $439 \text{ (E}_2\text{) cm}^{-1}$ para el caso de un bulk; pero en el caso de nanocristales de ZnO , por fenómenos de confinamiento cuántico la frecuencia del fonón en los modos vibracionales se ven estimulados lo que genera la formación de tres señales características que son $330 \text{ (E}_2\text{)}$, $436 \text{ (A}_1\text{)}$ y $582 \text{ (E}_1\text{) cm}^{-1}$, por lo tanto las bandas características se localizan entre el intervalo de los $300 - 600 \text{ cm}^{-1}$ para la fase wurtzita y dependen del tamaño de cristal [115]. Mientras tanto para la estructura tipo blenda de zinc se encuentran tres modos de vibración típicos para raman que se encuentran a los $410 \text{ (E}_1\text{)}$, $480 \text{ (E}_2\text{)}$ y $840 \text{ (A}_1\text{) cm}^{-1}$ para materiales en bulk, por lo cual para aquellas estructuras que su resultados de análisis se encuentren en el intervalo entre los $400 - 850 \text{ cm}^{-1}$ se considerara una blenda de zinc [116]. Para el caso de los modos de vibración (A_1) corresponden a los fonones de vibración simétrica y los modos de vibración (E_1) representan la frecuencia de vibraciones polares de fonones de los enlaces de $\text{Zn} - \text{O}$; para el caso de los modos de vibración (E_2) se presentan dos modos, el primero es $(1E_2)$ que tiene una frecuencia simétrica alta asociada con los átomos de oxígeno y el segundo es $(2E_2)$ de baja frecuencia asociada por los subniveles de los átomos de Zinc.

En la Figura 4.23 siguiente se muestran los espectros de vibración raman de los materiales Zn-SBA-15 y de la muestra de ZnO comercial; en el primer caso con el espectro de la muestra de referencia se observan diversas señales ubicadas a los 277

(2E2), 327 (A1), 376 (E1) y 433 (E2) cm^{-1} , que son señales que corresponden a las señales de vibración raman de un bulk de ZnO, por lo que se está confirmando la presencia de una fase hexagonal en la estructura cristalina además el resultado obtenido concuerda con el arrojado por la determinación del tamaño de cristal por DRX que afirma que el tamaño de este material se encuentra por arriba de los 50 nm; adicionalmente las señales descritas manifiestan un desplazamiento lateral (hacia la izquierda) esto debido a que las impurezas presentes en la estructura de este material lo cual propicia el reajuste en la posición vibracional; por último también en el espectro del ZnO se observan un par de señales de modos de vibración en las pociones 150 cm^{-1} y 707 cm^{-1} , las cuales corresponden a señales generadas por impurezas (desconocidas) presentes en el compuesto, lo cual ratifica lo observado en el análisis de DRX de este compuesto (existe la posibilidad que contenga un bajo porcentaje en Al, Ti, Si, Mg) debido a la pureza de la muestra comercial.

Para el caso de los materiales Zn-SBA-15, por tratarse de materiales de ZnO aglomerados en escala nanométrica en los soportes de SBA – 15 con tamaños de cristal menores a los 50 nm (determinados por el análisis DRX), se esperaría que las señales de modos de vibraciones raman de estos materiales sean las tres señales generadas por confinamiento cuántico de nanomateriales de ZnO entre los 330 (E2), 436 (A1) y 582 (E1) cm^{-1} , por lo cual en el material Zn-SBA-15 0.5 y el Zn-SBA-15 1.0 (que son materiales en los cuales la proporción de Zn es mayor en comparación con el Si, por condiciones iniciales de síntesis) muestran las señales de vibración raman correspondientes ubicados a los 328, 433 y 576 cm^{-1} (en el primer caso); y también a los 330, 436 y 581 cm^{-1} (para el segundo caso), las cuales demuestran la presencia de la fase wurtzita de nanomateriales de ZnO aunque las señales detectadas presentan un ligero desplazamiento lateral en la posición de algunas señales ocasionadas por la aportación de las señales generadas por la incorporación a la estructura mesoporosa, también las señales detectadas muestran un ensanchamiento de las mismas bandas asociado a las elevadas frecuencias fonónicas de nanomateriales, por lo cual se confirma que el tamaño de cristal presente en estas muestras es menor a los 50 nm; adicionalmente en estas muestra se vislumbran señales adicionales alrededor de los 199 – 201 cm^{-1} y entre los 654 – 664 cm^{-1} , las cuales se deben a la aportación por las vibraciones que se generan por el soporte (SBA – 15) enlazado con los átomos de zinc del semiconductor.

Posteriormente para el caso del análisis de la muestra Zn-SBA-15 2.0 (material con menor relación de Zn en comparación al Si presente en la estructura), también muestra tres señales de vibración raman características, ubicados a los 331 (E2),

436 (A_1) y a los 580 (E_1) cm^{-1} , lo cual nos indica que se trata de una fase wurtzita del ZnO a una escala nanométrica y este resultado corresponde a lo observado en el análisis de determinación de tamaño de cristal mediante DRX; las señales observadas se ubican en las posiciones reportadas previamente en literatura, con un ligero desplazamiento lateral propiciado por las señales generadas por el soporte mesoporoso. También en este caso las señales observadas en este espectro se ven ensanchadas por la aportación de las elevadas frecuencias fonónicas de nanomateriales, lo que confirma que estos materiales presentan un tamaño menor a los 50 nm.

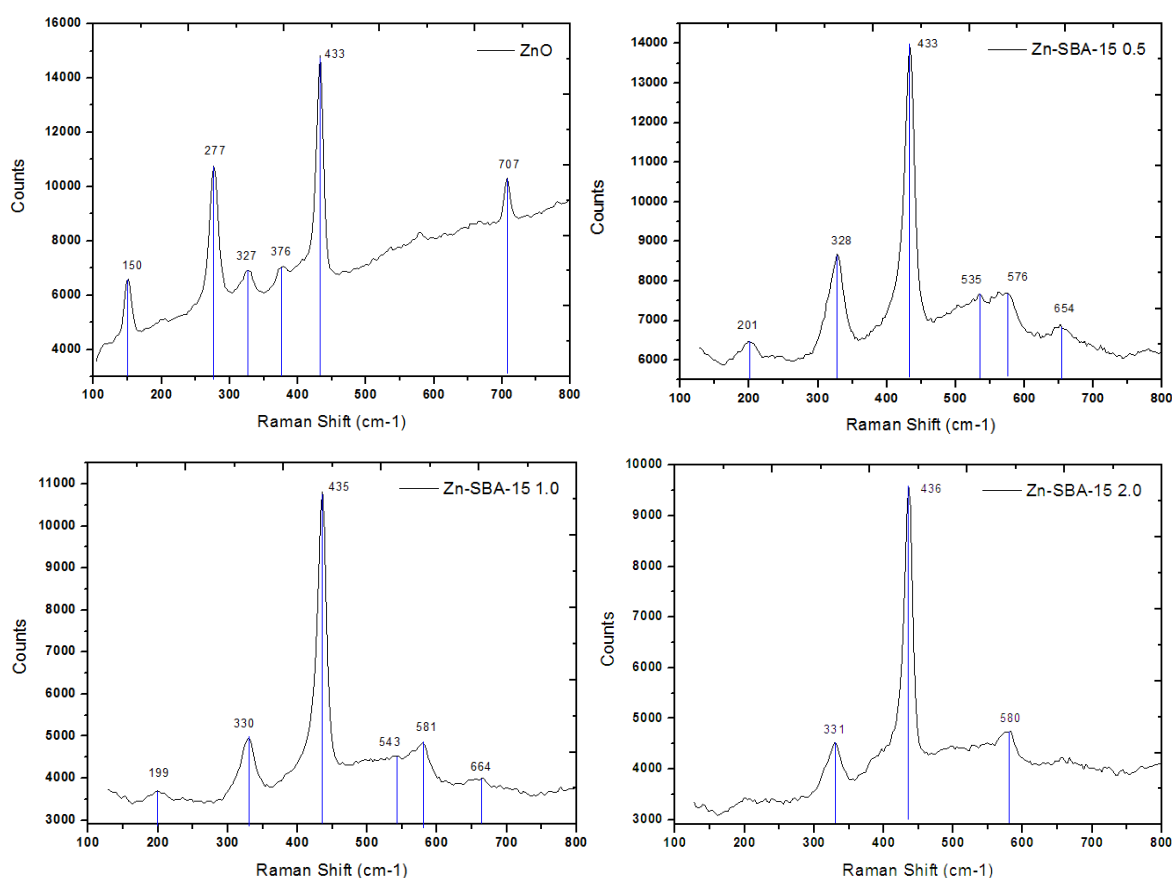


Figura 4.23. Espectros de Raman de los materiales de Zn-SBA-15 y ZnO.

Por último para el caso del análisis raman de las muestras de cobre, es posible el diferenciar la fase monoclinica del CuO perteneciente al grupo espacial C2/c, y la fase cubica del Cu₂O perteneciente al grupo espacial Pn3m gracias a sus diferentes señales de modos normales de vibración característica; para el caso de los cristales de CuO los modos de vibración raman se ubican en un intervalo entre los 290 – 650 cm^{-1} , en

específico ubicamos tres señales a los 297 (A_g), 344 ($1B_g$) y 629 ($2B_g$) cm^{-1} , las cuales corresponden a las diversas vibraciones generadas por el enlace formado entre los Cu-O-Cu [117, 118]; mientras tanto las señales correspondientes a las vibraciones raman correspondientes al Cu_2O las ubicamos en el intervalo entre los 100 – 650 cm^{-1} , las cuales son seis señales características que se ubican en específico a los 109 (B_u), 146 (A_u), 214 (A_g), 409 (A_u), 517 (B_u) y 628 (B_g) cm^{-1} [119, 120]; es importante el remarcar que para este tipo de materiales las señales se conservan en el caso de un material en bulk (tamaños de cristal superiores a los 50 nm) y también en cristales de escala nanométrica (tamaños de cristal menores a los 50 nm) [121].

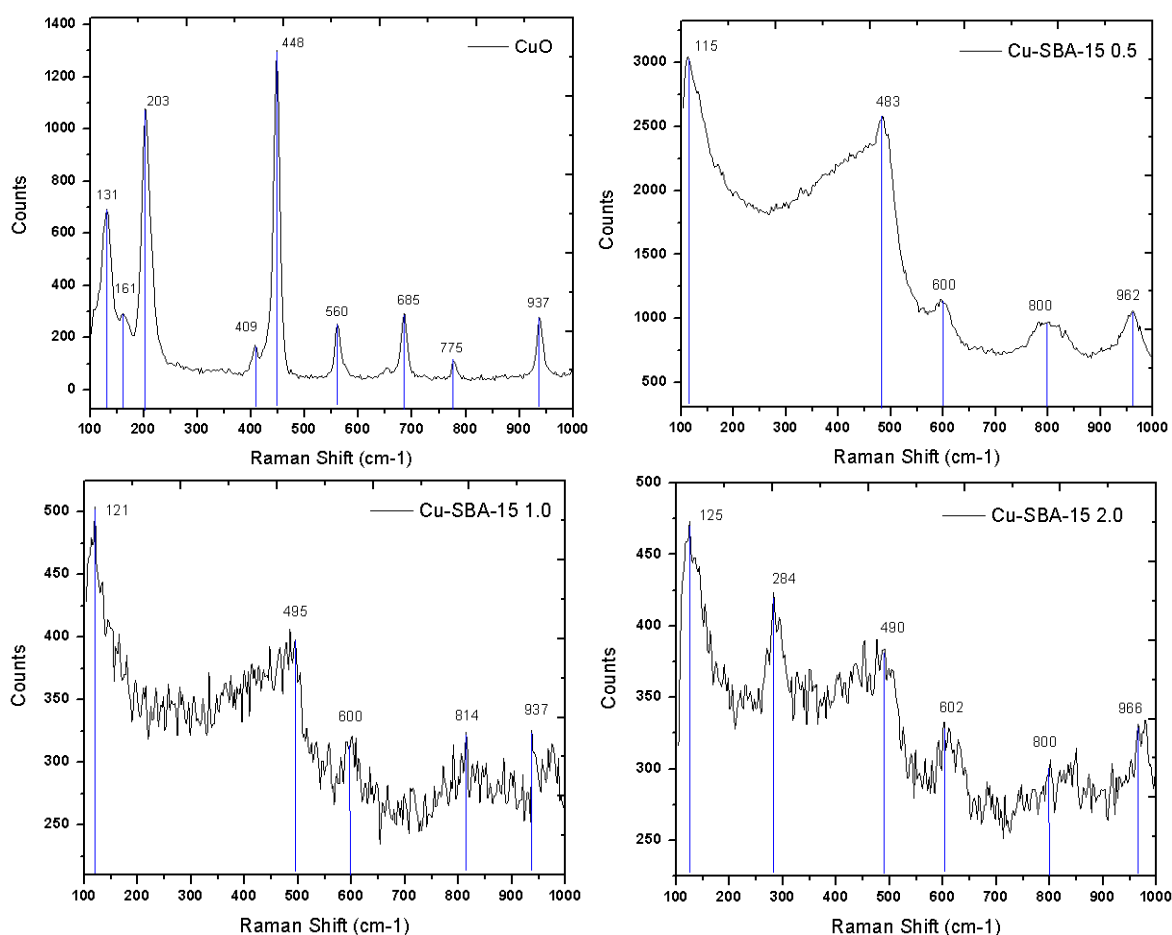


Figura 4.24. Espectros de Raman de los materiales de Cu-SBA-15 y CuO.

Por ultimo en la Figura 4.24 siguiente se tienen los espectros de vibración raman de los materiales Cu-SBA-15 y la muestra de referencia de CuO; en el primer caso de la muestra de referencia se observan diversas señales de vibración, las principales se ubican a los 203 (A_g) y 448 (B_g) cm^{-1} , que son dos de las tres señales típicas de un CuO

aunque existe claramente un corrimiento lateral (cuando se compara con el resultado de literatura) esto debido en gran medida a las imperfecciones presentes del cristal, adicionalmente se encuentran diversas señales dentro del intervalo correspondiente que se ubican a los 409, 560, 695 y 775 cm^{-1} , las cuales no se pueden asociar a al CuO , pero si es posible ser asociadas a la presencia de hidróxido de cobre (CuOH) que se encuentra en una proporción menor al 8 % en peso, esto gracias a que no se aprecia considerablemente en el análisis de DRX realizado a esta muestra (esto se debe al límite de percepción de la técnica). Por último se aprecian diversas señales en los extremos del espectro que son consideradas vibraciones de compuestos inorgánicos que acompañan la muestra (recordando que este material presenta una pureza alrededor del 97 %) y también presentaría problemas de detección por el análisis de DRX realizado al material.

Para concluir se incluye de manera generalizada para los tres diferentes materiales de Cu-SBA-15 se observan las dos señales características de un CuO , la primera se encuentra en el intervalo entre los 483 – 495 cm^{-1} y la segunda señal se observa entre 600 – 602 cm^{-1} (según cada caso), adicionalmente como un caso excepcional el material Cu-SBA-15 2.0 presenta la tercer señal típica del CuO las cual se encuentra ubicada a los 284 cm^{-1} , por lo cual es posible afirmar que en estos materiales se cuenta con la presencia del CuO en la estructura; también en estos espectros se observan diversas señales adicionales por debajo de los 290 cm^{-1} y también por encima de los 650 cm^{-1} (es decir señales que se encuentran por fuera del intervalo del CuO) las cuales se atribuyen a las contribuciones de los enlaces del soporte mesoporoso; también las señales observadas correspondientes a la estructura del CuO presentan un desplazamiento lateral esto debido a en gran motivo a la presencia de las señales generadas por el soporte mesoporoso. Para finalizar se contempla que para los tres materiales de CuO incorporado al soporte mesoporoso las señales presentes muestran un comportamiento de ensanchamiento en su base, por lo cual en base a los comentarios previos en los análisis previos, los resultados se refieren a que las muestras de Cu-SBA-15 presentan tamaños de cristal con escala nanométrica (tamaños menores a 50 nm) semejante a los resultados obtenidos por DRX.

4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, EDS)

En la Figura 4.25 muestra las micrografías de SEM de la muestra de SBA – 15, de la cual a los X5000 (Fig. 4.25 A) se observa un arreglo en forma hileras lineales de partículas de óxido de silicio y a los X20,000 (Fig. 4.25 B) se confirma que las hileras están formadas por partículas de forma semejante a la faba asturiana, que presentan

tamaño uniforme además de contar con una textura firme, por último a los X100,000 (Fig. 4.25 C) se observa más de cerca la superficie homogénea de la estructura que presenta un ligero ordenamiento semejante al hexágono.



Figura 4.25. Micrografías de SEM a diversos aumentos de la muestra SBA-15.

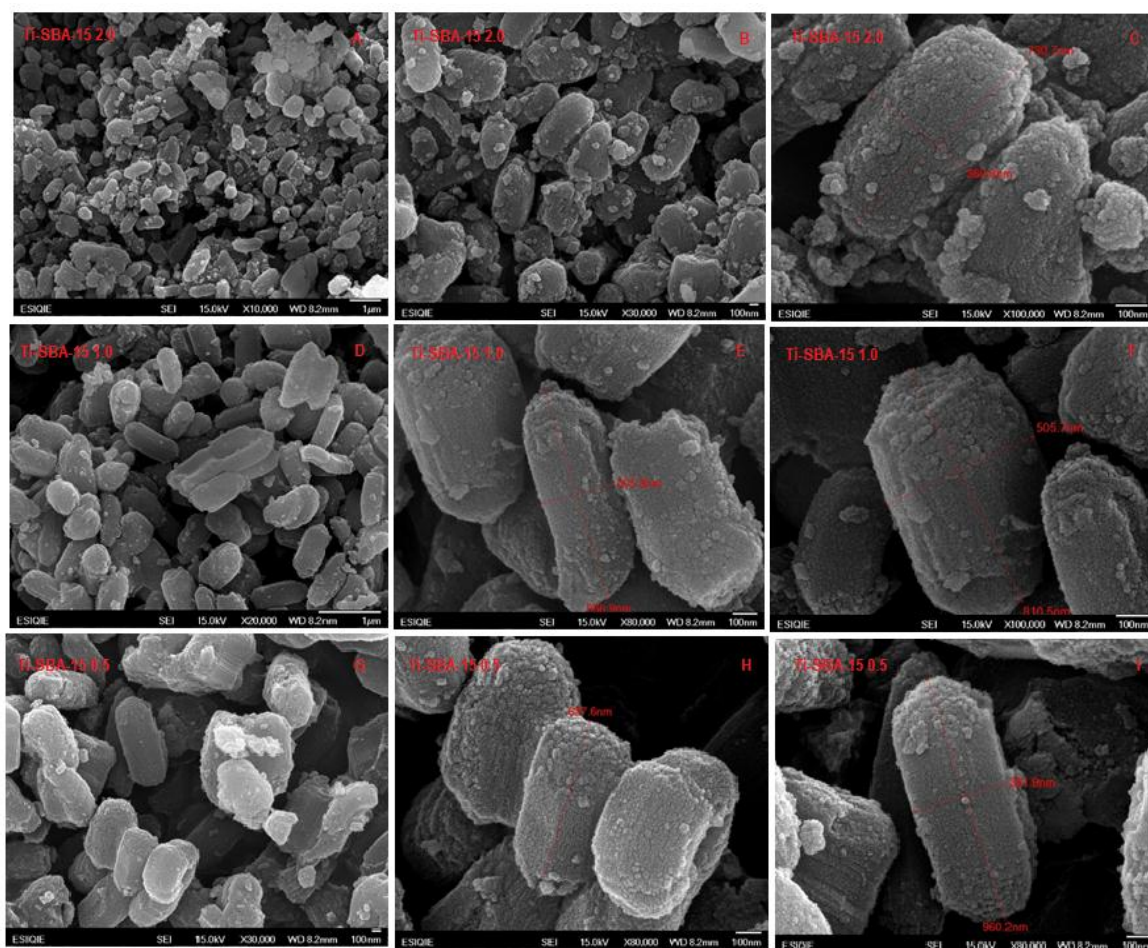


Figura 4.26. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Ti-SBA-15.

Posteriormente en la Figura 4.26 se encuentran las micrografías de SEM de los materiales Ti-SBA-15, de las cuales en primer instancia se mantienen las conformaciones iniciales del (estructuras de partículas con forma semejante a la faba asturiana pero conformando un arreglo lineal) soporte; con tamaños de partículas que van desde un poco más de los 350 nm de ancho, y con longitudes que superan los 950 nm. También es posible el añadir que la superficie de lisa y firme del soporte presenta la formación de pequeñas estructuras de TiO_2 , lo que genera una superficie heterogénea y rugosa (que en algún punto provoca la formación de algunos poros, esto debido a que las nanopartículas se encuentran aglomeradas y dejan un espacio entre sí).

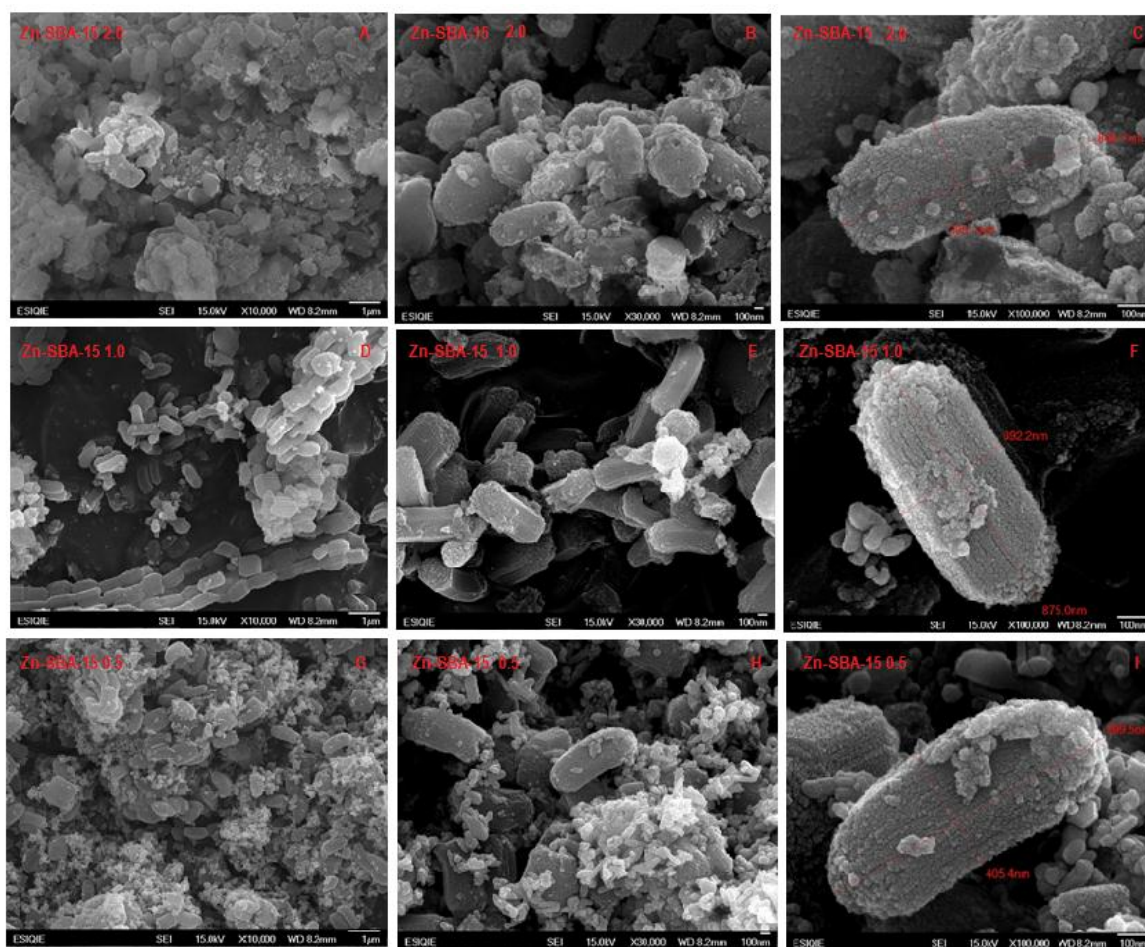


Figura 4.27. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Zn-SBA-15.

De igual manera en la Figura 4.27 se observan las micrografías de SEM de las muestras de Zn-SBA-15; de estas imágenes se observa en primer lugar la formación

de arreglos (y se mantiene el comportamiento lineal que presenta la SBA-15) de partículas de forma semejante a la faba asturiana del soporte, las cuales mantienen un tamaño menor a los 400 nm de anchura y con un tamaño poco mayor a los 950 nm de longitud; también en este caso se observan diversos agregados dispersos de diversos tamaños de óxidos metálicos (ZnO) sobre la superficie de las partículas (con una tonalidad más clara en la imagen). En comparación a los materiales anteriores (Ti-SBA-15) los agregados presentan una mayor consolidación (son agregados de mayor tamaño y son más notorios a simple vista en la superficie del material), por lo cual la superficie rugosa, la cual se ve incrementada mientras la proporción de ZnO presente en la muestra se ve aumentada.

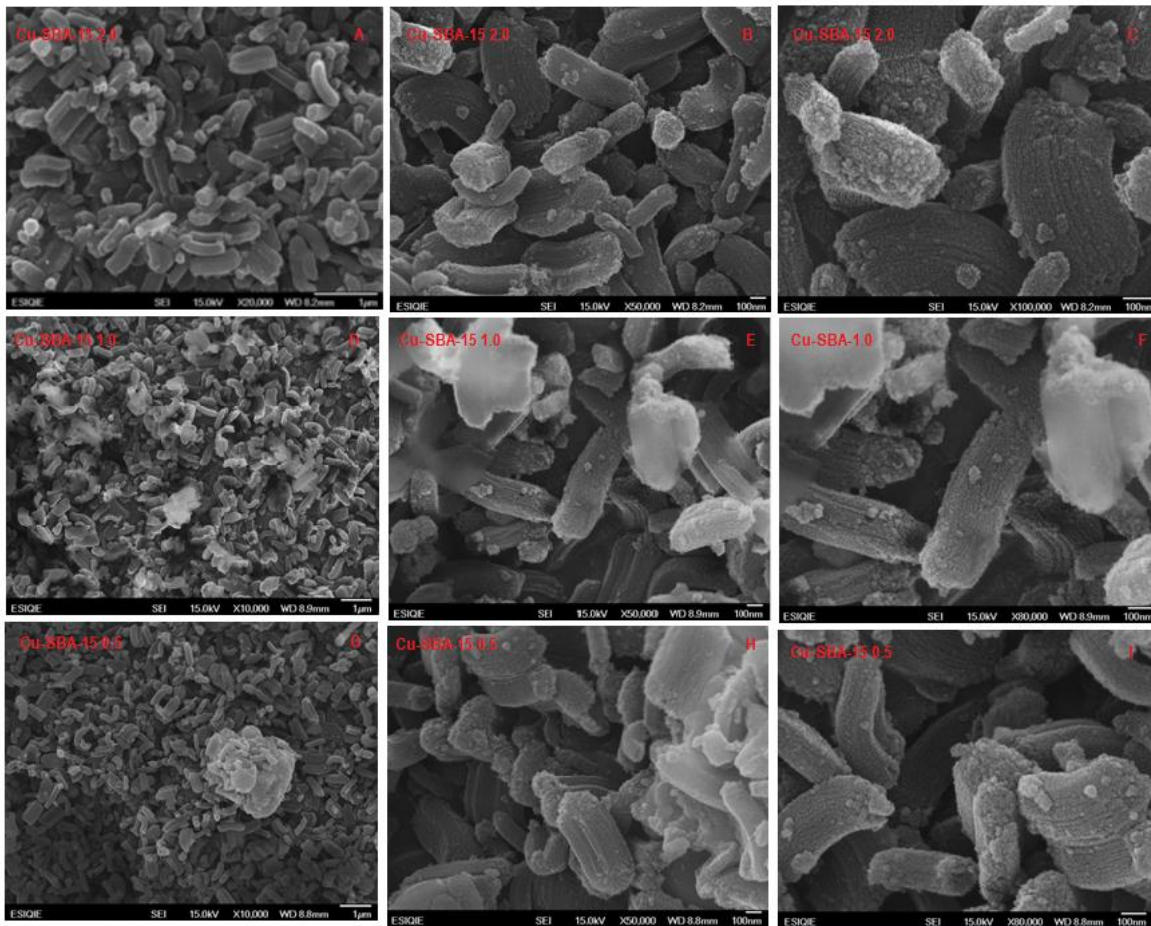


Figura 4.28. Micrografías de SEM de los diferentes materiales de Cu-SBA-15.

Por último en la Figura 4.28 se tienen las micrografías de SEM de los materiales semiconductores de Cu-SBA-15, de las cuales se mantienen en un primer plano las

partículas de forma y tamaños constantes (semejantes a la faba asturiana), pero con la diferencia que el comportamiento lineal que presenta un material mesoporoso SBA-15 pierde ese orden debido a la incorporación del CuO en estos semiconductores; también se vislumbra la formación de agregados del óxido metálico sobre la superficie del soporte (aunque en menor proporción que en los materiales anteriores), por lo cual la superficie muestra una textura rugosa (debido a la consolidación de los agregados formados), la superficie es heterogénea por lo que existe la formación de porosidad generada por los espacios generados entre nanopartículas (que se distinguen con tonalidad más clara en las imágenes).

Después de realizar el análisis de la textura de los materiales, se realizó el estudio de dispersión elemental en la superficie empleando un detector de dispersión de rayos X (EDS), para confirmar en primer punto la dispersión homogénea del óxido metálico y en segundo caso el verificar la proporción del compuesto metálico incorporado al soporte. En la Figura 4.29 siguiente se observan las imágenes del análisis EDS de la muestra de Ti-SBA-15 1.0, en la cual se tiene una dispersión homogénea de las señales de los diversos átomos que componen la estructura del material, los resultados obtenidos de dispersión elemental de la muestra se encuentran más adelante en la Tabla 4.6. Para el caso del material Zn-SBA-15 1.0 el análisis EDS se muestra en la Figura 4.30, en donde se tiene una dispersión atómica homogénea y constante en la superficie del semiconductor analizado; de igual manera que en el caso anterior los resultados del porcentaje elemental obtenido se mostraran más adelante en Tabla 4.6.

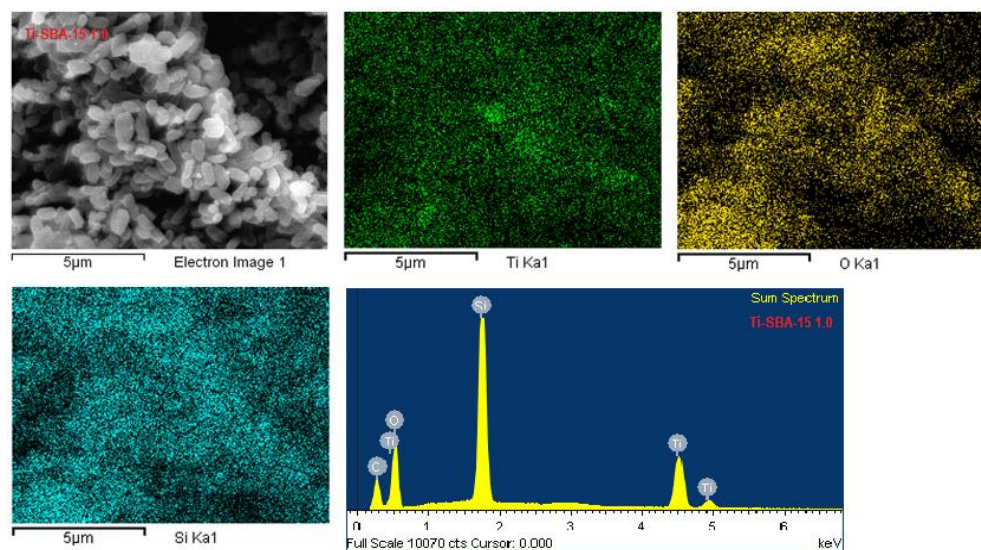


Figura 4.29. Imágenes del análisis EDS del material Ti-SBA-15 1.0.

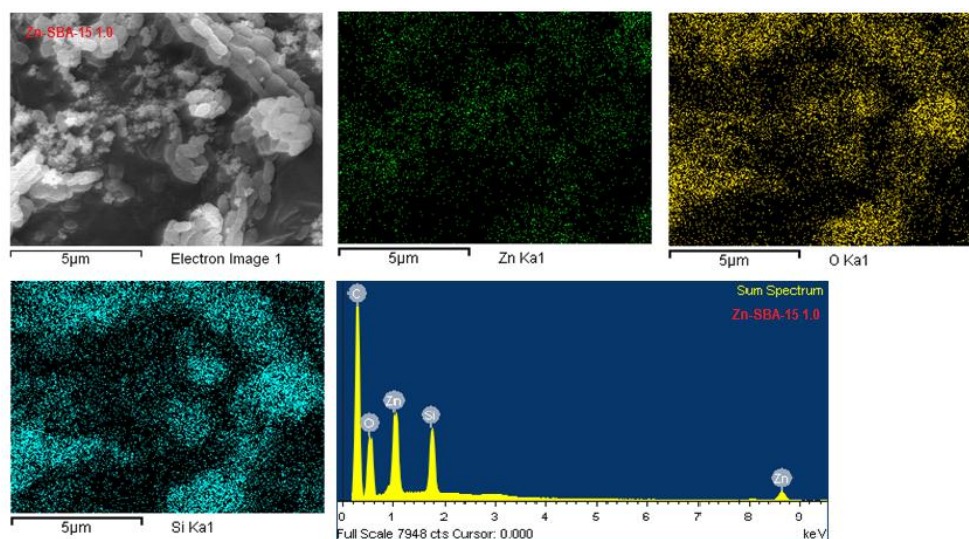


Figura 4.30. Imágenes del análisis EDS del material Zn-SBA-15 1.0.

Posteriormente se realizó el análisis elemental (EDS) a una muestra de Cu-SBA-15 2.0, de la cual en la Figura 4.31 se encuentra el espectro que muestra las señales generadas por cada elemento en la composición del compuesto. Los datos resultantes de la composición elemental de esta muestra se encuentran resumidos más adelante en la Tabla 4.6.

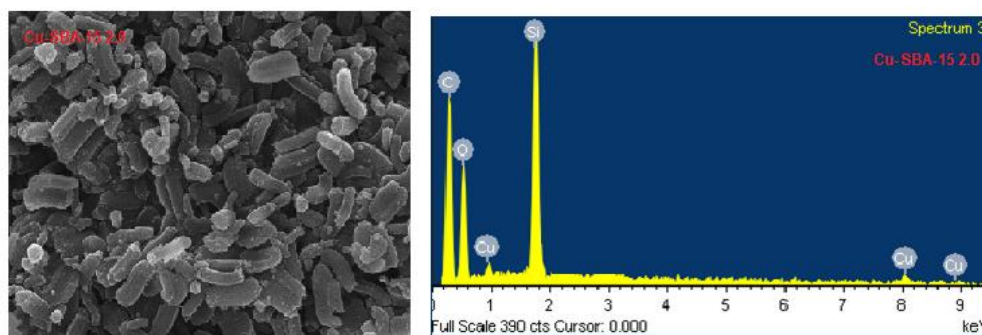


Figura 4.31. Imágenes del análisis EDS del material Cu-SBA-15 2.0.

Es importante recordar que durante el proceso de síntesis de los materiales se consideró la incorporación molar del óxido metálico en el soporte mesoporoso considerando una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}^+\text{O}^-$ de 1.0, 2.0 y 0.5; en donde M^+ corresponde a Ti, Zn y Cu, y la relación molar de 2.0 es la que representa la mayor cantidad de óxido de silicio, y la relación de 0.5 representa la menor relación de óxido

de silicio. Por lo cual el método de síntesis se apegó para que las muestras analizadas por EDS presenten las siguientes relaciones molares.

$$Ti - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[TiO_2]} = 1.0$$

$$Zn - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[ZnO]} = 1.0$$

$$Cu - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[CuO]} = 2.0$$

Por lo cual con la información recopilada del análisis EDS (posterior a la síntesis del material) en la Tabla 4.6 de los porcentajes en masa y porcentaje atómico; es posible el determinar la relación molar real que se tiene en cada material el cual se desarrolló a continuación.

Tabla 4.6. Determinación del porcentaje elemental de los diversos materiales.

Elemento	% Peso	% Atómico	Muestra
O	49.3	57.48	Ti-SBA-15 1.0
Si	26.46	23.96	
Ti	24.23	18.55	
O	43.68	46.09	Zn-SBA-15 1.0
Si	24.36	26.74	
Zn	31.93	27.18	
O	54.7	50.16	Cu-SBA-15 2.0
Si	37.32	27.26	
Cu	17.98	22.58	

Por lo cual se requiere tener presente lo siguiente:

- 1 mol SiO_2 = 60.086 g
- PA_{Si} = 28.086 g/mol
- 1 mol TiO_2 = 79.867 g
- PA_{Ti} = 47.867 g/mol

- 1 mol ZnO = 81.381 g
- PA_{Zn} = 65.381 g/mol
- 1 mol CuO = 79.546 g
- PA_{Cu} = 63.546 g/mol

Y con base a los resultados reflejados en la Tabla 10 anterior se determinó lo siguiente:

$$Ti - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[TiO_2]} = \frac{51.259 \text{ g}}{30.952 \text{ g}} = 1.65$$

$$Zn - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[ZnO]} = \frac{57.206 \text{ g}}{33.831 \text{ g}} = 1.69$$

$$Cu - SBA - 15 = \frac{[SiO_2]}{[CuO]} = \frac{58.318 \text{ g}}{28.105 \text{ g}} = 2.074$$

Con base al cálculo anterior se observa que existe una diferencia entre el valor esperado y el obtenido, dicha diferencia es atribuible en primer instancia a la pureza de los reactivos utilizados, en segundo la exactitud de los instrumentos de medición empleados, en tercero por errores del experimentador durante la medición en las cantidades utilizadas, y por ultimo errores de redondeo de valores determinados.

CAPITULO 5

Evaluación Fotocatalítica

*Cuando hables, procura que tus palabras sean mejores que el silencio.
Proverbio Indio.*

5.1 Resultados Experimentales

Como se mencionó en la metodología se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica empleando los materiales semiconductores sintetizados y caracterizados estructuralmente y texturalmente; para llevar a cabo estas pruebas de evaluación se recurrió a un sistema de reacción de cuarzo con una solución problema de 10 % volumen de glicerol en agua, pero también se requiere de una fuente luminiscente por lo cual se utilizó una lámpara oscura de Hg comercial en espiral marca LUMINATION ES10BLB, de 130 V y 10 W; la cual por indicaciones del proveedor presenta una iluminación a los 365 nm. Para conocer la región de emisión (longitud de onda de emisión) del espectro de nuestra fuente luminiscente se realizó un estudio empleando un espectroradiómetro StellarNet Inc C-SR-50, con lo que se obtuvo el espectro correspondiente (Figura 5.1). Con base al resultado obtenido del escaneo realizado, se comprueba que la lámpara emite en diferentes longitudes de onda, pero en gran proporción de dicha emisión corresponde a los 365 nm; adicionalmente también se confirma que se tiene una emisión considerable (cerca del 50 % de la emisión) dentro de la región a los 350 nm (ambas señales ubicadas en la región ultravioleta del espectro electromagnético), por último se encuentran señales de emisión en una menor proporción (a los 406 nm y a los 437 nm) dentro de la región visible del espectro electromagnético.

Retomando el requerimiento energético de los diversos materiales semiconductores, se sabe que para los materiales de con Ti se requiere un energía que se encuentre en el intervalo entre 383 – 418 nm de longitud de onda; para el caso de los materiales Zn dentro de su estructura se requiere de una energía ubicada entre los 393 – 419 nm de longitud de onda (una energía semejante a los materiales con Ti), y por último en el

caso de los semiconductores de Cu se requiere de una menor energía ubicada en el intervalo de 821 – 870 nm de longitud de onda. Por lo cual la fuente luminiscente empleada cubre con los requerimientos energéticos de los diversos materiales sintetizados, es necesario el recordar que aunque la energía para el salto electrónico entre bandas se encuentra cuantizada, el contar con una energía mayor a la marcada en el primer salto energético es benéfico para el proceso, esto porque al contar con una mayor energía que la que se necesita para el salto; esto propiciara que el salto electrónico se lleve a cabo a niveles superiores (bandas con brecha energética más amplia), lo que beneficia a la difusión de los excitones (pares hueco – electrón) en la estructura del material.

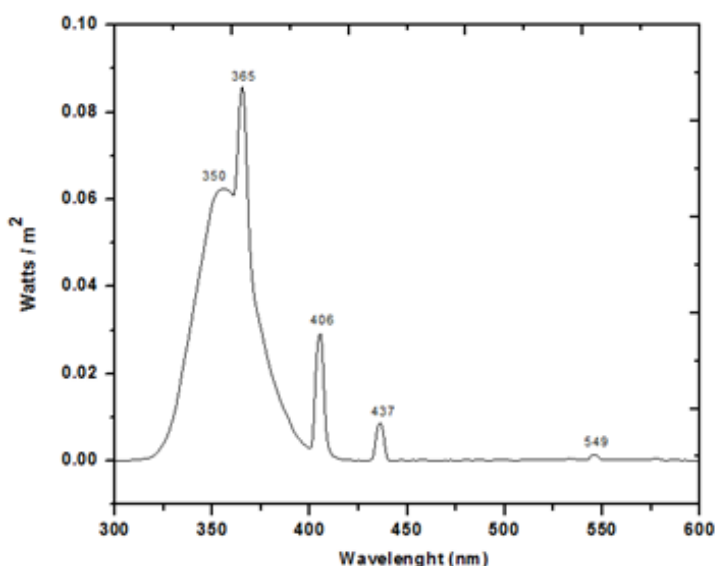


Figura 5.1. Espectroradiómetro e imagen de la lámpara de ES10BLB de 10 W.

Una vez definida la fuente luminiscente para el proceso fotocatalítico, se realizaron dos evaluaciones diferentes en el primer caso (A) una de las evaluaciones es utilizando la solución en condiciones normales (presión atmosférica y temperatura ambiente) que se encuentra un medio de reacción neutro es decir un pH de 7.0, pero en el segundo caso (B) se consideró que para mejorar las condiciones de reacción se utiliza un medio alcalino con pH 12.5, por lo que se recurre a una solución de NaOH para alcanzar estas condiciones. Por lo cual en un primer paso se requiere saber si la molécula de glicerol reacciona solo por efecto de fuente luminiscente (luz irradiada), es decir el corroborar que en el sistema se presente un efecto de fotólisis, por lo cual se detalla a continuación.

5.1.1 El efecto de la fotólisis en el sistema de reacción

Como parte crucial de la prueba se corroboró el efecto de la luz en el sistema de reacción en sus dos modalidades caso (A) y (B); el comportamiento cinético de la solución problema se monitoreó mediante espectroscopia de UV – Vis de líquidos (equipo Varian Cary I); por lo cual en la Figura 5.2 siguiente se muestran los espectros de UV – Vis de la solución previamente a las dos diferentes condiciones de reacción, en el primer caso (A) se observa una señal correspondiente a la molécula de glicerol alrededor a los 195 nm y una absorbancia de 1.9, mientras tanto en el segundo caso (B) con el ajuste al medio de reacción la señal presenta un desplazamiento lateral (hacia la derecha) hasta los 230 nm además de incrementar la señal de absorbancia hasta los 2.6; esto se debe a que el medio alcalino de reacción modifica tautomericamente la molécula de glicerol (generando la aparición de grupos carboxilo) y modificando las condiciones de la reacción [122].

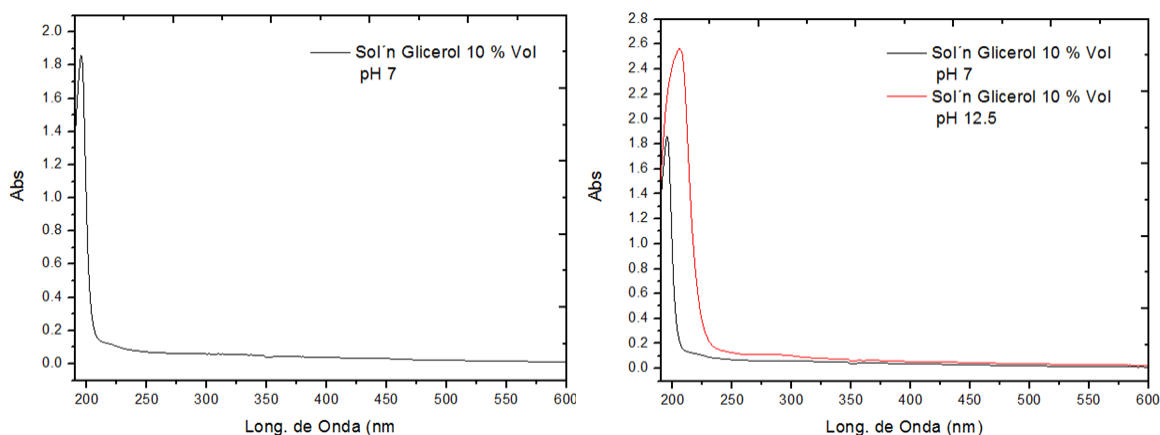


Figura 5.2. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) previamente a la irradiación con la fuente luminiscente.

Posteriormente contando con el sistema de reacción lista para operar se realizó una irradiación luminiscente (con la fuente descrita previamente) durante 180 minutos, durante los cuales se monitoreó el comportamiento de las soluciones durante diferentes intervalos de tiempo, es importante el recalcar que para generar la formación de las especies iniciadoras de la reacción (radicales libres) normalmente se recurre a emplear fuentes ricas en oxígeno, ozono, chorros de aire o micro dosis de peróxido de hidrogeno (H_2O_2); pero como lo que se buscó conocer la aportación únicamente de la fuente luminiscente se procedió a realizar el análisis sin contar con

estas fuentes generadoras de radicales libres. En la Figura 5.3 siguiente se muestran los comportamientos (en ambos casos) posteriormente a la irradiación luminosa.

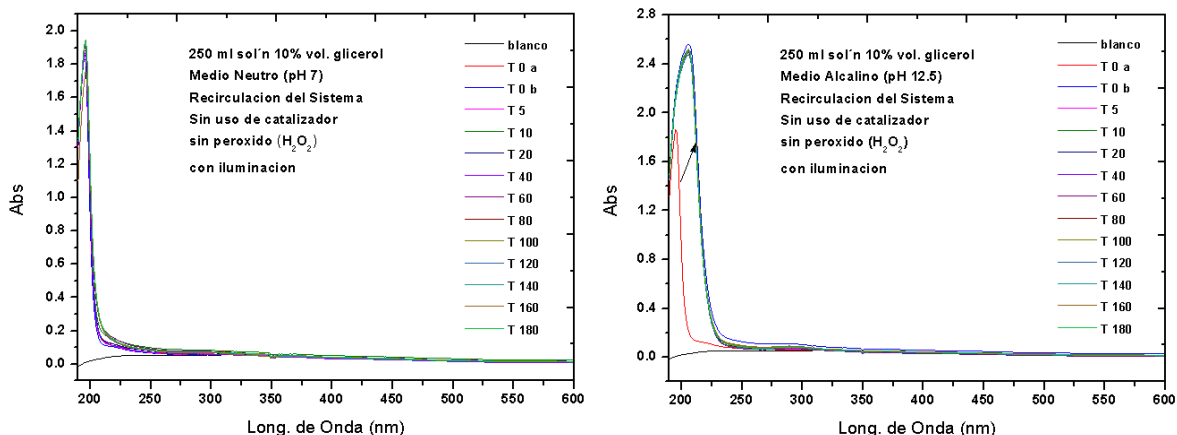


Figura 5.3. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) posteriormente a la irradiación con la fuente luminiscente.

Se observa el primer caso (A) se observa la señal característica a los 195 nm a un tiempo (T 0 a) antes de encender la fuente luminiscente, la cual se mantiene constante al momento de encender la lámpara (T 0 b); después de esto el comportamiento de las señales con respecto al tiempo se mantiene en la misma posición solo con una ligera disminución en la absorbancia (de 1.9 a 1.8) después de 180 minutos, lo que corresponde a una disminución del 5.3 % (es decir que se mantiene una solución al 9.47 % volumen de glicerol en agua) utilizando la Ley de Beer – Lambert. Para el segundo caso (B) después de adicionar el NaOH para modificar el medio a un alcalino se observa la señal correspondiente a los 235 nm, y al igual que en el caso anterior se vislumbra una ligera disminución en la posición de la absorbancia (de 2.6 a 2.5) lo que corresponde a una disminución del 3.85 % (es decir que se mantiene una solución de 9.61 % volumen de glicerol en agua). Con base en estos resultados es posible afirmar que el efecto de la fotólisis (descomposición de la molécula por efecto de la luz) es muy bajo porque en uno de los casos (A) se presenta una pérdida poco mayor al 5 % después de un periodo de 3 hrs, que comparado con el efecto de la reacción empleando semiconductores es una eficiencia muy baja (debido a que se alcanzan conversiones cercanas al 100 %).

Adicionalmente como se mencionó previamente una reacción fotocatalítica se puede dividir en dos tipos dependiendo en donde ocurra la excitación inicial del proceso fotocatalítico, en primer lugar es la reacción catalizada que es el caso en donde la

radiación se realiza sobre los compuestos orgánicos (solución problema) y de denomina reacción catalizada, lo cual no se apega a lo sucedido en nuestro sistema porque la solución problema prácticamente no cambio después de la irradiación. En el otro escenario se encuentra la reacción sensibilizada que es aquella que ocurre cuando la radiación se lleva a cabo en el material fotocatalizador, que se apega más al sistema de reacción que se utilizó en este proyecto (se apreciara más adelante).

Después de conocer el efecto de la fuente luminiscente en el proceso fotocatalítico, otro de los factores a considerar es el efecto de la fuente generadora de radicales libres (iniciadores de la reacción) por lo cual se realizaron las evaluaciones correspondientes para confirmar el efecto del peróxido de hidrógeno en el sistema.

5.1.2 Efecto catalítico del H_2O_2 en el sistema fotocatalítico

Para verificar el efecto que tiene el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el sistema fotocatalítico empleado, se realizaron las pruebas correspondientes en donde se colocaron las soluciones pertinentes (A) y (B), y en este caso sin emplear materiales fotocatalizadores, y sin utilizar el efecto de la fuente luminiscente, en este caso solo se adicionaron 0.5 ml de H_2O_2 al comenzar la evaluación; con lo cual se corroboró el comportamiento cinético causado por la adición de este compuesto (durante 180 min. analizando muestras a diversos intervalos de tiempo), empleando espectroscopia de UV - Vis para el análisis; en la Figura 5.4 siguiente se muestran los espectros correspondientes al comportamiento de la reacción para los casos (A) y (B).

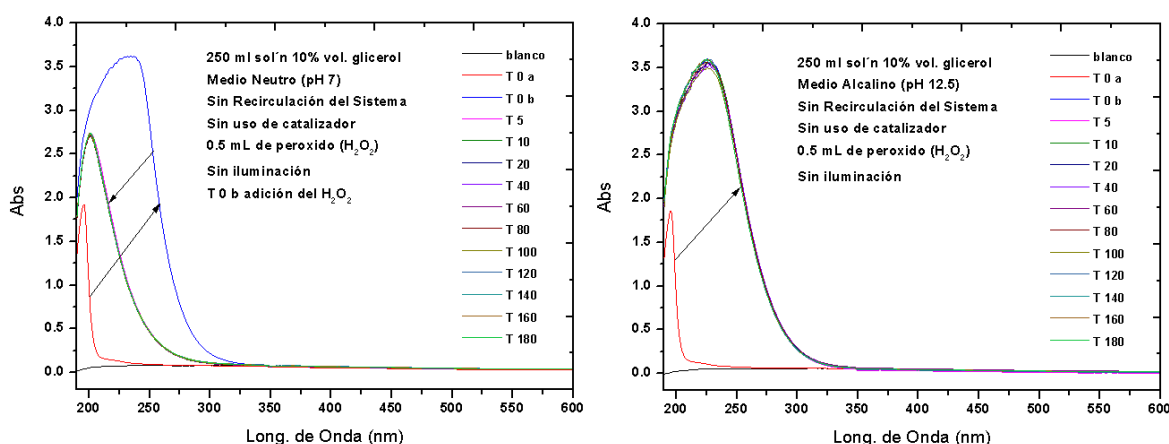


Figura 5.4. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) posteriormente a la incorporación de H_2O_2 al sistema de reacción.

Como se aprecia en las imágenes anteriores, en el primer caso (A) se tiene la señal que corresponde a la presencia del glicerol en un tiempo (T 0 a) y posteriormente a la adición del H₂O₂ (T 0 b) se observa un cambio radical en el comportamiento del espectro debido a un ensanchamiento de la banda y de igual manera un desplazamiento lateral, lo cual es ocasionado a un gran número de especies químicas (derivados y subproductos del glicerol) que se encuentran en ese momento; los cuales presentan señales solapadas y muy cercanas una de otra, lo que genera el ensanchamiento de la señal. Posteriormente se observa una rápida y paulatina estabilización en la posición a los 215 nm, señal que no cambio de intensidad ni de posición durante el resto de la evaluación (se tiene una mezcla de grupos de ácidos carboxílicos desarrollados R-COOH a los $\lambda \approx 206$ nm y grupos de ácidos carboxílicos cortos H-COOH a los $\lambda \approx 225.2$ nm) [123, 124], lo que significa que el rol del H₂O₂ efectivamente es el de generar radicales iniciadores de la reacción pero no son los causantes de que la reacción continúe durante todo el periodo de evaluación.

En el segundo caso (B) se observa en un primer punto (T 0 a) la señal correspondiente a la solución de glicerol con un medio alcalino (pH 12.5 con solución de NaOH), inmediatamente después de la incorporación del H₂O₂ de determino un (T 0 b) el cual muestra un comportamiento idéntico, es decir que el adicionar el peróxido no altero el medio de reacción, porque al modificar el medio de reacción a un sistema alcalino la molécula de glicerol interacciona con el medio dando lugar a la formación de tautomería (de glicerol), y como el medio contiene un exceso de OH⁻ el adicionar una pequeña cantidad de peróxido (0.5 ml comparados con los 250 ml de la solución) no genera un cambio significativo en la cantidad de radicales libres presentes en el medio. Posteriormente durante toda la evaluación el comportamiento de las señales resultantes muestra un comportamiento constante (tanto en posición, intensidad y ancho de banda) durante todo el intervalo de evaluación (presencia de subespecies del tipo cetonas a los $\lambda \approx 247$ nm) [123, 124], lo que significa que el incorporar el H₂O₂ en este sistema no es el causante de esta reacción con el glicerol. Después de llevar a cabo el estudio del efecto del peróxido en el sistema, el paso que continua es el verificar las propiedades fotocatalíticas del material mesoporoso SBA – 15, por lo cual se requiere de evaluar en ambos escenarios.

5.1.3 Efecto fotocatalítico de la SBA-15 en el sistema

Para continuar con el análisis, se realiza la evaluación al material mesoporoso SBA-15, como se comprobó en la caracterización el ancho de la brecha de banda de del soporte se encuentra por fuera del intervalo de un semiconductor (6.11 eV), por lo que se

requiere de una longitud de onda de 203 nm para generar el salto electrónico, la cual es una energía muy elevada y la fuente luminiscente irradia energía en una longitud de onda de 350 nm. Para la evaluación se emplearon las soluciones correspondientes para ambos casos (A) y (B), también se emplearon 0.5 ml de H_2O_2 como agente iniciador de radicales libres, de igual forma se recurrió a un sistema de recirculación de agua (en la chaqueta de enfriamiento del reactor) para mantener constante la temperatura durante la evaluación, adicionalmente por cada reacción se utilizaron 0.25 g de catalizador de SBA-15 que fueron iluminados por la fuente luminiscente descrita previamente. En la Figura 5.5 siguiente se muestran los espectros del comportamiento cinético de las evaluaciones fotocatalítica.

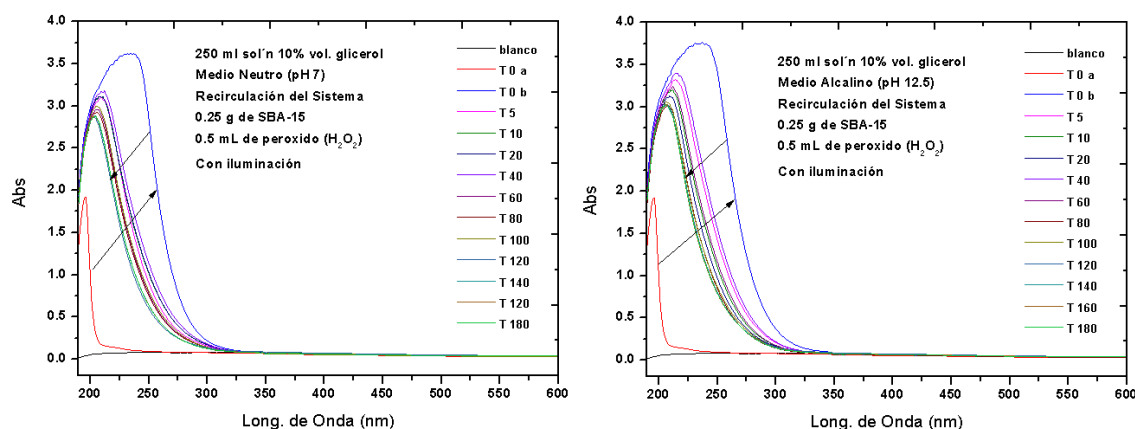


Figura 5.5. Espectros de UV-Vis de las soluciones (casos A y B) empleando la SBA-15 como material semiconductor.

En el caso (A) se observa al tiempo (T 0 a) una señal característica a la presencia del glicerol, después de la adición del H_2O_2 (T 0 b) se tiene la señal con mayor anchura y de mayor intensidad por el efecto del peróxido (desplazamiento causado por el H_2O_2 visto en el escenario anterior), posteriormente el resto de las señales se observan con un comportamiento constante y ubicados en una región definida; esto es por que como se mostró en el efecto de fotólisis se tiene una ligera pérdida por efecto de la luz, al cual también se debe de adicionar el efecto de adsorción de la molécula de glicerol en el soporte mesoporoso que disminuye su intensidad (por que la concentración en el medio disminuye debido a las moléculas adheridas al material soporte); lo cual demuestra que el soporte de sílice no presenta actividad catalítica en un medio de reacción neutro. Para el segundo caso (B) inicialmente se vislumbran inicialmente las señales respectivas a la presencia del glicerol y el medio alcalino (según cada caso), posteriormente se durante la evaluación se observa un comportamiento en las señales que presentan un desplazamiento lateral (propiciado por el efecto del peróxido en el

medio de reacción), de forma específica y dentro de una región determinada; este comportamiento se atribuye al efecto que presenta la lámpara en el medio y la adsorción de las moléculas con el material soporte, el cambio que se nota (en comparación al primer caso) la intensidad en la absorbancia aumento debido al efecto del medio alcalino.

Tabla 5.1. Efectos en la reacción de diversos parámetros en el proceso.

A) Medio reacción (pH = 7)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Fotolisis	195	1.9	Disminución Concentración en un 5.3 %
Peróxido	215	2.75	Formación Ácidos Carboxílicos de cadena larga
SBA-15	230	3.2	Adsorción - Desorción superficial (formación de subespecies de carbonilos por efecto del H ₂ O ₂)
B) Medio reacción (pH = 12.5)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Fotolisis	235	2.6	Disminución Concentración en un 3.8 %
Peróxido	247	3.6	Formación de Cetonas
SBA-15	240	3.5	Adsorción - Desorción superficial (formación de subespecies de carbonilos por efecto del H ₂ O ₂)

Por lo visto en los eventos de evaluación anteriores, es posible el afirmar que tanto el efecto de la luz, el efecto catalítico del peróxido y el efecto catalizador del soporte no son motivos suficientes para generar la descomposición fotocatalítica total de la molécula de glicerol, (es posible despreciar el efecto de los eventos anterior mencionados) y el efecto de la reacción de descomposición de glicerol se atribuye a los semiconductores empleados (que se mencionaran a continuación).

5.1.4 Efecto fotocatalítico del Ti-SBA-15 y el TiO₂ en el sistema

Con las evaluaciones realizadas previamente a los diferentes parámetros que se involucran en la reacción fotocatalítica (pero como se observó el efecto que generan en el proceso es mínimo), ahora bien en necesario el evaluar el efecto de los materiales fotocatalizadores durante la reacción, por lo que los primeros en ser evaluados fueron los semiconductores de titanio. El material Ti-SBA-15 2.0 es el que presenta la menor proporción de Ti en su composición por lo que se esperó que su comportamiento fotocatalítico presente semejanzas al comportamiento que presento la SBA-15 (debido a que en su mayor proporción se trata del material soporte). En la

Figura 5.6 siguiente se muestran los espectros del comportamiento cinético en ambos casos (A) y (B).

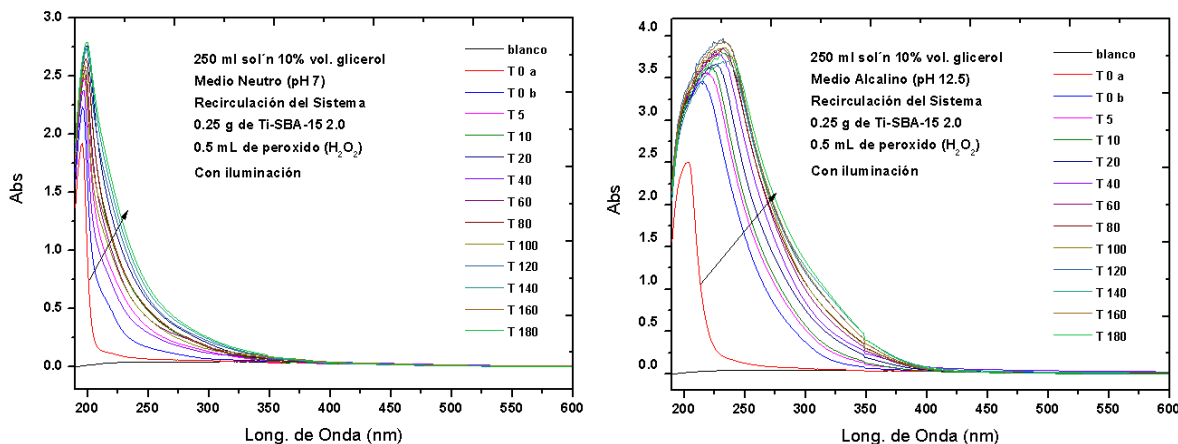


Figura 5.6. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Ti-SBA-15 2.0 como semiconductor.

En el primer de los casos, es decir el escenario (A), se observa que con el paso del tiempo se presenta una ligera tendencia a un desplazamiento lateral de los 195 nm hasta los 210 nm, además de observarse un incremento en la absorbancia hasta un 2.75 lo cual muestra que durante reacción, la molécula de glicerol se convierte en subespecies de ácidos carboxílicos ($\lambda \approx 206$ nm) [85, 88], aunque en gran medida hay presencia de glicerol; en el segundo caso, o escenario (B) con el cambio del medio de reacción se observa una mejora en el avance de reacción (debido a la presencia de los radicales OH-) lo cual muestra un mayor desplazamiento lateral hacia la derecha desde los 195 nm hasta los 250 nm y se alcanzó una absorbancia cercana a 4 lo que nos indica una mayor presencia de subespecies del tipo cetonas ($\lambda \approx 247$ nm) [123, 124] conforme avanza la reacción, aunque por la forma de la banda existe presencia del glicerol en la mezcla.

Otra de las evaluaciones es la realizada con el Ti-SBA-15 1.0 (material con la relación intermedia de titanio incorporado a la estructura) para ambos casos (A) y (B), resultados cinéticos que se encuentran en los espectros observados en la Figura 5.7 siguiente. En el caso del primer escenario (A) se observa en el tiempo (T 0 a) la presencia del glicerol en el medio, posteriormente al tiempo (T 0 b) se tiene un medio muy reactivo gracias a la presencia del H_2O_2 , lo que genera la formación de nuevas especies ubicadas alrededor de los ($\lambda \approx 230$ nm) y son señales típicas de especies de ácidos carboxílicos cortos; señales que incrementan su intensidad (en absorbancia

cerca de 3.3) con el transcurso del tiempo debido al incremento en el número de especies de este tipo. En la evaluación que se llevó a cabo con el Ti-SBA-15 1.0 para el segundo escenario (B), o medio alcalino se contempla una mejora en el avance de reacción comparada con el escenario anterior, debido a que dentro de los primeros 60 min se alcanzan las mismas condiciones que en el escenario anterior (especies de ácidos carboxílicos cortos a los aprox. a los $\lambda \approx 230$ nm, y absorbancia cercana a los 3.4); pero en el tiempo restante de la reacción el comportamiento de la curva mantiene su desplazamiento lateral hasta los $\lambda \approx 250$ nm y una absorbancia máxima de 4, lo que demuestra el avance de reacción en proceso de descomposición del compuesto de glicerol alcanzando la formación de grupos de cetonas en el medio [123].

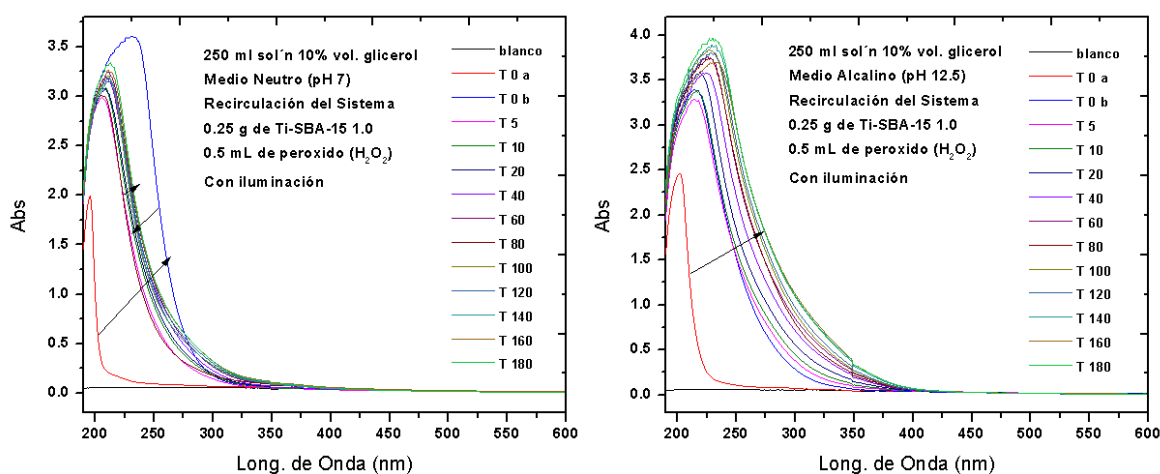


Figura 5.7. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Ti-SBA-15 1.0 como semiconductor.

Con lo que se observa que el exceso en la presencia de los iones OH^- en el medio alcalino contribuye de manera significativa en el desarrollo del proceso fotocatalítico; esto gracias que se propicia la formación de radicales OH^\bullet en el medio, los cuales generan un avance en la reacción y que se refleja en la formación de especies (derivados de carbonilos) más desarrollados. Para los materiales de titanio soportados sobre la SBA-15, hace falta mencionar la evaluación realizada con el semiconductor Ti-SBA-15 0.5, que es el material que presenta una mayor proporción de titanio en comparación a los semiconductores anteriores, que como se mencionó en los resultados de caracterización se incorporó el TiO_2 en la estructura del soporte mesoporoso, pero también se formaron agregados de diversos tamaños y formas en la superficie del soporte. En la Figura 5.8 se muestran los comportamientos cinéticos de reacción de los diferentes medios de reacción, es decir los casos (A) y (B).

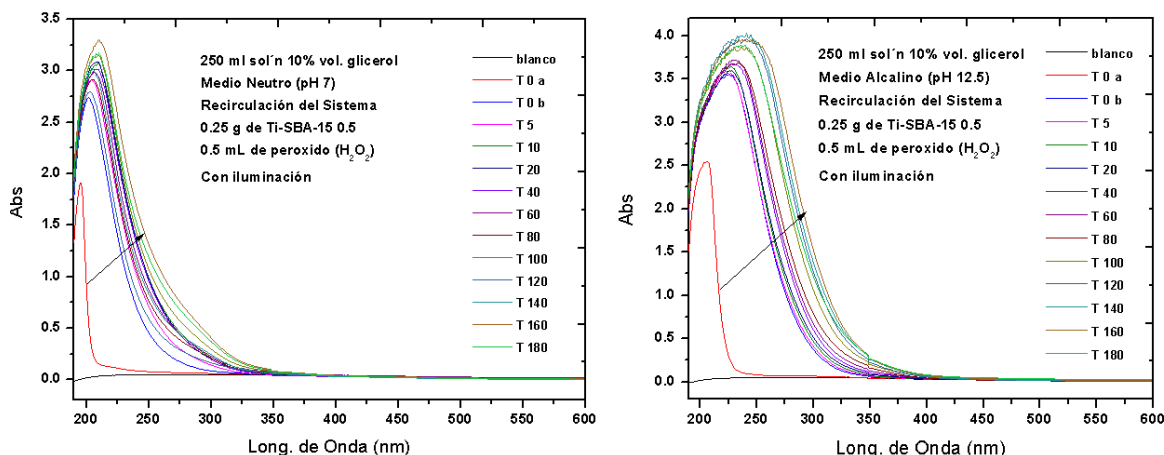


Figura 5.8. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material *Ti-SBA-15 0.5* como semiconductor.

En el primer caso (A) se observa un desplazamiento lateral de la banda principal desde los $\lambda \approx 195$ nm hasta los $\lambda \approx 235$ nm, y se alcanza una absorbancia de 2.7 hasta los 3.3 que corresponde a la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta las cuales se incrementan conforme transcurre el tiempo. En el caso del segundo escenario o medio alcalino de reacción (B), se contempla un desplazamiento lateral hasta los $\lambda \approx 250$ nm y una absorbancia máxima de 4 que se asocia a la formación de grupos cetonas, las cuales se incrementan conforme transcurre el tiempo [85, 123]. Característica que demuestra que la reacción muestra un comportamiento semejante al de los casos anteriores, es decir que la presencia del medio alcalino mejora de manera significativa las propiedades fotocatalíticas del sistema de reacción.

Para contar con una referencia del efecto del soporte en la actividad catalítica de los materiales de titanio, por lo que se realizó la evaluación a los diferentes medios de reacción (A) y (B) con un semiconductor comercial de TiO_2 anatasa, los resultados cinéticos de reacción se encuentran visibles en la Figura 5.9 siguiente. Los datos recopilados del grafico del caso (A) nos indica que la absorbancia máxima obtenida es de 2.75 y se encuentra a los 210 nm, lo que hace referencia a que en el medio existe formación de compuestos dentro de los ácidos carboxílicos de cadena larga, los cuales se obtienen prácticamente desde los 20 min de iniciada la reacción y posteriormente esta condición se mantiene constante durante el resto del intervalo de tiempo (lo que hace énfasis a una reacción selectiva de un subproducto del glicerol). Para el segundo escenario en el caso (B) se tiene un desplazamiento lateral hacia la derecha hasta alcanzar los 260 nm y se alcanzó una absorbancia máxima a los 3.5 nm, lo que

muestra la formación de grupos funcionales de aldehídos y cetonas en el medio de reacción, los cuales se obtienen dentro de los primeros 5 minutos de reacción, posteriormente se muestra un desplazamiento en búsqueda de un equilibrio disminuyendo la absorbancia durante el resto del tiempo en el proceso [85, 123].

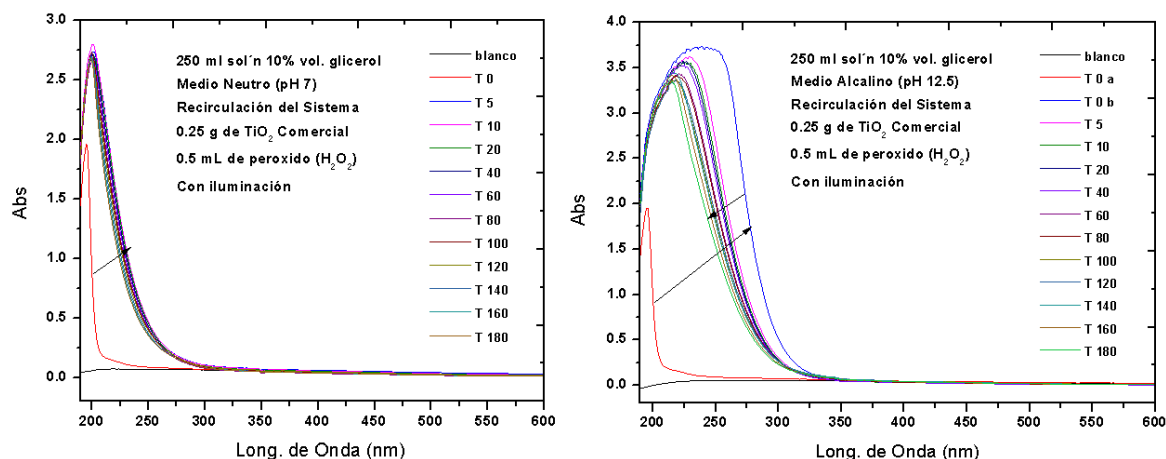


Figura 5.9. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material TiO₂ como semiconductor.

Para observar de una manera sintetizada los resultados de reacción fotocatalítica de los diferentes materiales se tiene la información recopilada en la Tabla 5.2 siguiente.

Tabla 5.2. Efectos en la reacción empleando materiales de titanio.

A) Medio reacción (pH = 7)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Ti-SBA-15 2.0	210	2.75	Formación Ácidos Carboxílicos de cadena larga
Ti-SBA-15 1.0	230	3.3	Formación Ácidos Carboxílicos de cadena corta
Ti-SBA-15 0.5	235	3.3	Formación Ácidos Carboxílicos de cadena corta
TiO ₂	210	2.75	Formación Ácidos Carboxílicos de cadena larga
B) Medio reacción (pH = 12.5)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Ti-SBA-15 2.0	250	4	Formación de cetonas
Ti-SBA-15 1.0	250	4	Formación de cetonas
Ti-SBA-15 0.5	250	4	Formación de cetonas
TiO ₂	260	3.5	Formación de aldehídos y cetonas

De manera resumida para el medio de reacción neutro, es decir el caso (A) considerando el medio de reacción neutro se observa que de los materiales de titanio

soportados en un material mesoporoso, se tiene que aquellos con una mayor presencia de titanio (Ti-SBA-15 0.5 y Ti-SBA-15 1.0) presentan los mejores resultados de reacción debido al alcance de su absorbancia superior a 3, y la formación de cadenas cortas de ácidos carboxílicos; para el caso de lo material Ti-SBA-15 2.0 (de menor presencia de titanio) se muestra un comportamiento cinético semejante al que presenta el TiO_2 anatasa, debido a una alcance en la absorbancia de 2.75 y que el medio de reacción se mantiene relativamente constante (es decir que estos materiales son útiles para una reacción selectiva para un subproducto de ácidos carboxílicos derivados del glicerol); estas reacciones también se ven influenciadas por el medio de reacción, en el cual contar con una mayor cantidad de radicales presentes mejora e incrementa la velocidad de la reacción.

Para el caso del segundo (B) en el escenario de reacción con un medio alcalino, todos materiales soportados presentan una mismo comportamiento alcanzando un mismo desplazamiento hasta los 250 nm y el mismo valor de absorbancia 4, además de mantener la misma tendencia en el comportamiento de la reacción; lo que indica que en el caso de estos materiales la proporción de titanio incorporado (en comparación al silicio presente) en los semiconductores juega un papel secundario en el proceso, debido a que la saturación de iones OH^- en el medio reacción, favorece la formación de radicales libres OH^\bullet los cuales son los que intervienen directamente en los tres casos y conduciendo la reacción en la formación de cetonas derivadas del glicerol y manteniendo en los tres casos una velocidad semejante (lo cual se traduce de igual manera como en el caso anterior como una reacción de tipo selectiva de un subproducto del glicerol). Para el caso del TiO_2 comercial se aprecia una tendencia semejante a la observada a los materiales soportados solo con una menor velocidad (la cual se aprecia por contar con una absorbancia menor 3.5) y esta disminución en la velocidad de reacción permite también la formación de otro tipo de producto derivado de la reacción (formación de aldehídos en el medio de reacción por conseguir un desplazamiento lateral hasta los 260 nm).

5.1.5 Efecto fotocatalítico del Zn-SBA-15 y el ZnO en el sistema

Para contar con una mayor percepción en el sistema de reacción, en una nueva evaluación se emplearon materiales semiconductores a base zinc para evaluar su efecto fotocatalítico; recordando que el ZnO presenta una brecha de banda prohibida semejante al del TiO_2 anatasa (pero ligeramente menor), por lo que en primer instancia permite esperar mejores resultados de reacción en comparación a los materiales de titanio. Como en las reacciones realizadas con anterioridad se recurrió a

un sistema reaccionante de 250 ml de solución problema, se contó con un sistema control de temperatura (298 K) mediante la recirculación en el reactor, se recurrió a la fuente de iluminación empleada en las evaluaciones anteriores ($\lambda \approx 365$ nm y 350 nm) que arrojan la energía necesaria para la formación del excitón en la superficie del material semiconductor, se necesitó utilizar 0.25 g de catalizador en cada una de las evaluaciones y 0.5 ml de H_2O_2 como agente iniciador en la formación de radicales libres en el medio de reacción. Es importante resaltar que para cada material se emplearon dos sistemas de evaluación (como se observó en los casos anteriores), los cuales se diferenciaban en el carácter neutro (pH 7) en el caso (A) y carácter alcalino (pH 12.5) en el caso (B); ambos escenarios para evaluar cada material semiconductor.

En la primera evaluación fotocatalítica se recurrió al material semiconductor soportado de Zn-SBA-15 2.0, resultados que se observan en la Figura 5.10 siguiente; en el caso del escenario (A) se mantiene un desplazamiento lateral de la banda principal desde los $\lambda \approx 195$ nm hasta los $\lambda \approx 205$ nm, y se alcanza una absorbancia de 3; con lo que en el medio de reacción la solución formada tiene presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, comportamiento cinético que muestra un rápido desplazamiento lateral dentro de los primeros 5 min y también se alcanza la máxima absorbancia dentro de este intervalo de tiempo, la cual posteriormente disminuye durante el transcurso de la evaluación fotocatalítica [85, 123].

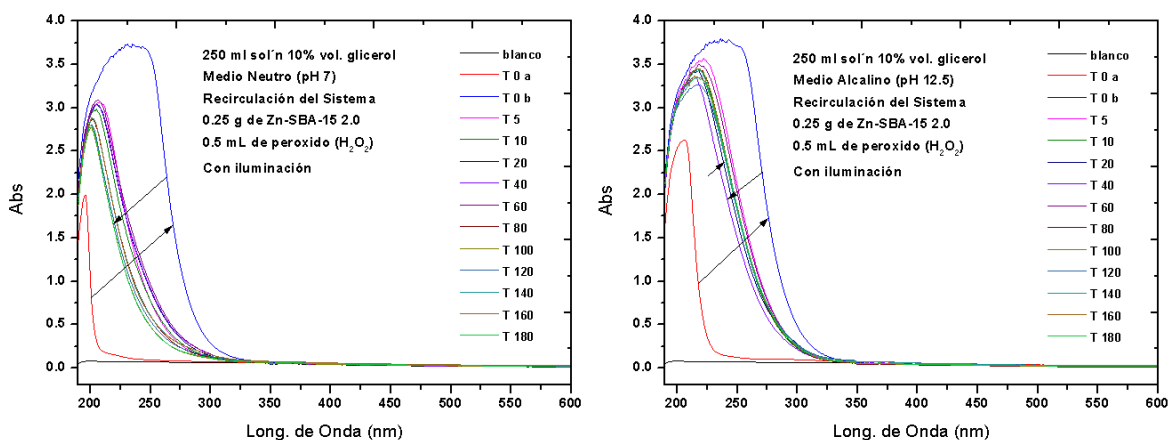


Figura 5.10. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 2.0 como semiconductor.

Posteriormente en el caso del escenario (B) se observa un desplazamiento lateral de la banda principal hasta los $\lambda \approx 225$ nm y se observa una absorbancia de 3.5; dando una referencia a que en el medio de reacción la solución resultante mantiene presentes

grupos de ácidos carboxílicos de cadena corta, además de mostrar un comportamiento cinético en el cual se tiene un avance de la reacción durante el transcurso del tiempo.

Para la segunda evaluación fotocatalítica se utilizó un material semiconductor de Zn-SBA-15 1.0, resultados que se observan en la Figura 5.11 siguiente; en el caso del escenario (A) se mantiene un desplazamiento lateral de la banda principal hasta los $\lambda \approx 205$ nm, y se alcanza una absorbancia máxima de 3; con lo que en la solución formada se tienen presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, comportamiento cinético que muestra un rápido desplazamiento lateral dentro de los primeros 10 min y también se alcanza la máxima absorbancia dentro de este intervalo de tiempo, la cual posteriormente disminuye durante el transcurso de la evaluación fotocatalítica. Después en el caso del escenario (B) se observa un desplazamiento lateral de la banda principal hasta los $\lambda \approx 210$ nm y se observa una absorbancia de 3.1; dando un referencia a que la solución resultante mantiene presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, además de mostrar un comportamiento cinético en el cual se tiene un avance de la reacción durante el transcurso del tiempo [85, 123].

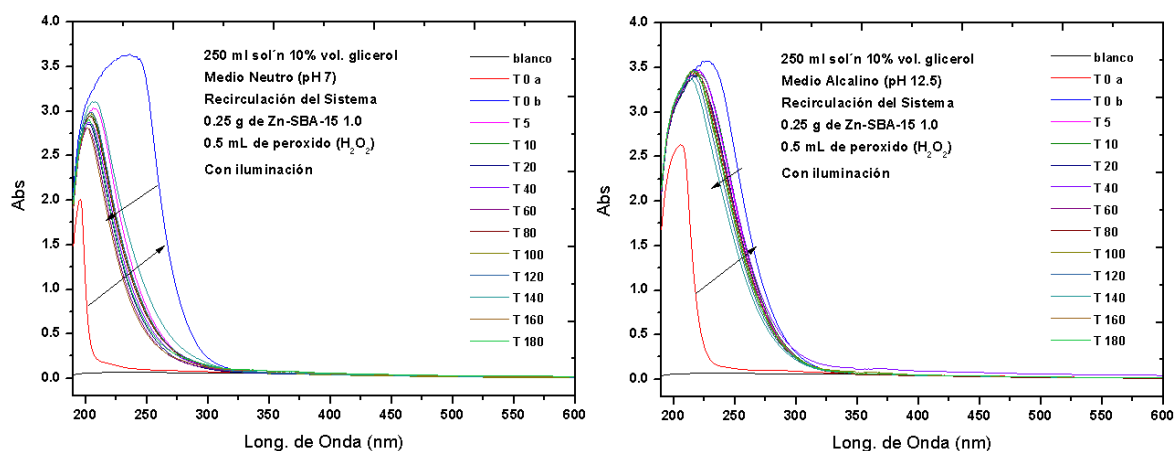


Figura 5.11. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 1.0 como semiconductor.

Para la última evaluación fotocatalítica de los materiales soportados, con el material semiconductor de Zn-SBA-15 0.5, y sus resultados se tienen en la Figura 5.12; en el caso del escenario (A) se mantiene un desplazamiento lateral de la banda principal desde los $\lambda \approx 195$ nm hasta los $\lambda \approx 202$ nm, y se alcanza una absorbancia máxima de 2.8; por lo que en la solución formada se tienen presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, comportamiento cinético que muestra un rápido

desplazamiento lateral dentro de los primeros 5 min y también se alcanza la máxima absorbancia dentro de este intervalo de tiempo, la cual posteriormente disminuye durante el transcurso de la evaluación fotocatalítica. Por ultimo en el caso del escenario (B) se tiene un desplazamiento lateral hasta los $\lambda \approx 205$ nm y se observa una absorbancia de 3; por lo que resulta que en el medio de reacción la solución resultante mantiene presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, además de mostrar un comportamiento cinético en el cual se tiene un avance de la reacción durante el transcurso del tiempo [85, 123].

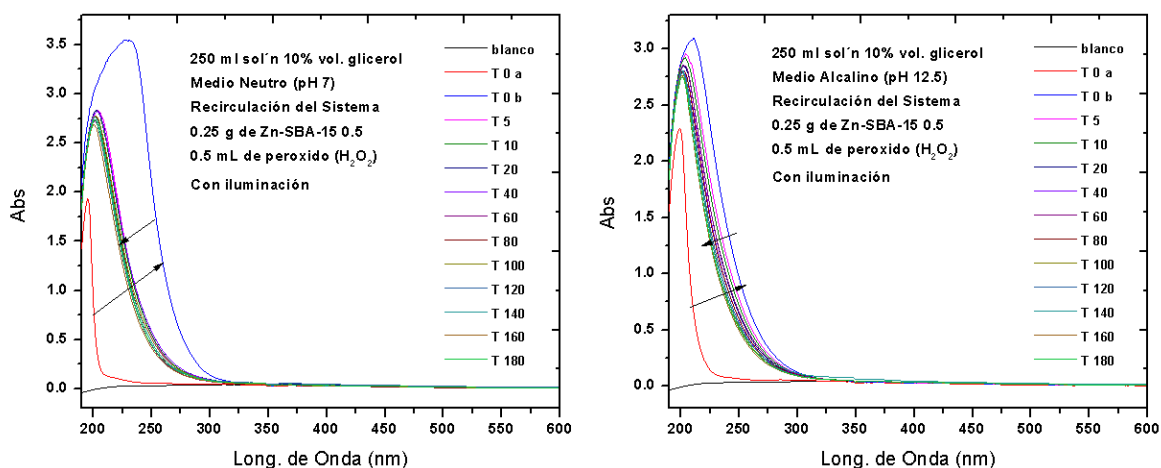


Figura 5.12. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Zn-SBA-15 0.5 como semiconductor.

De igual manera para contar con una evaluación fotocatalítica de referencia se empleó un material ZnO comercial, cuyos resultados que se tienen en la Figura 5.13 siguiente; en el primer caso del escenario (A) se observa un desplazamiento lateral de la banda principal desde los $\lambda \approx 195$ nm hasta los $\lambda \approx 202$ nm, y se alcanza una absorbancia máxima de 2.7; por lo que el medio de reacción tiene presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga; pero también se muestra claramente la formación de una nueva banda ubicada a los $\lambda \approx 300$ nm y una absorbancia de 0.2 lo cual indica la presencia de grupos de aldehídos en el medio, en el comportamiento cinético se tiene una tendencia rápido desplazamiento lateral dentro de los primeros 5 min y también se alcanza la máxima absorbancia dentro de este intervalo de tiempo, la cual posteriormente disminuye durante el transcurso de la evaluación fotocatalítica. Por ultimo en el caso del escenario (B) se observa un desplazamiento lateral de la banda principal hasta los $\lambda \approx 210$ nm y se observa una absorbancia de 3 lo que significa que en el medio de reacción la solución resultante mantiene presentes grupos de ácidos carboxílicos de cadena larga, también se observa la clara formación de una nueva

banda ubicada hasta los $\lambda \approx 300$ nm y se observa una absorbancia de 0.5 la cual nos indica la presencia de aldehídos en el medio, además se muestra un comportamiento cinético en el cual se tiene un avance de la reacción durante el transcurso del tiempo.

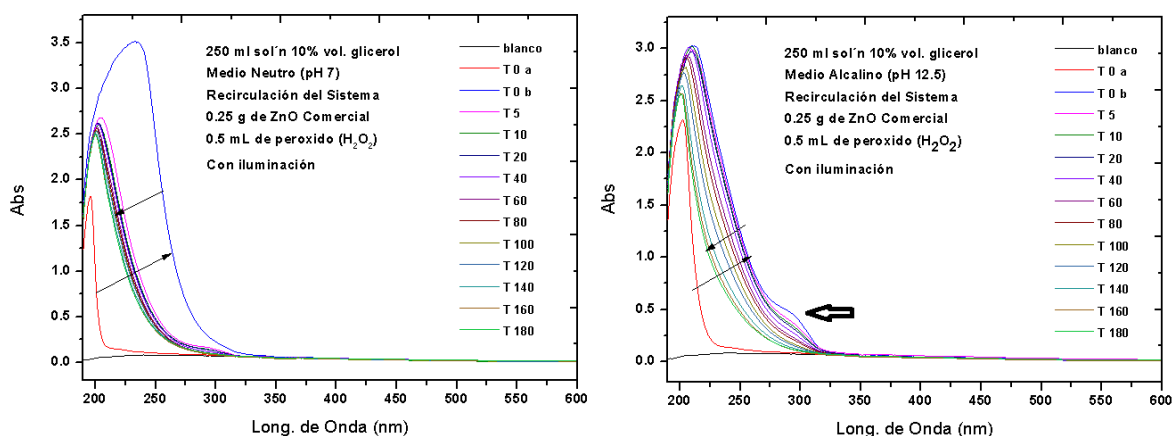


Figura 5.13. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material ZnO como semiconductor.

Para observar de una manera sintetizada los resultados de reacción fotocatalítica de los diferentes materiales se tiene la información recopilada en la Tabla 5.3 siguiente.

Tabla 5.3. Efectos en la reacción empleando materiales de zinc.

A) Medio reacción (pH = 7)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Zn-SBA-15 2.0	205	3	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Larga
Zn-SBA-15 1.0	205	3	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Larga
Zn-SBA-15 0.5	202	2.8	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Larga
ZnO	202	2.7	Formación Ácidos Carboxílicos y Aldehídos
B) Medio reacción (pH = 12.5)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Zn-SBA-15 2.0	225	3.5	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Corta
Zn-SBA-15 1.0	210	3.1	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Larga
Zn-SBA-15 0.5	205	3	Formación Ácidos Carboxílicos Cadena Larga
ZnO	210	3	Formación Ácidos Carboxílicos y Aldehídos

Con lo observado en las evaluaciones anteriores es fácil el vislumbrar que el material que presenta la menor proporción de Zinc en su composición (Zn-SBA-15 2.0) es el

que tiene los mejores resultados de reacción en ambos escenarios (A) y (B) debido que sus resultados contienen el mayor desplazamiento lateral y además se consigue la mayor absorbancia en todos los escenarios (resto de materiales también presentan la misma tendencia de reacción en ambos escenarios, aunque a menor proporción).

Como en el caso de las evaluaciones anteriores el medio de reacción juega un papel crucial durante el desarrollo del proceso, y el medio alcalino demuestra el entregar un mejor desempeño de reacción debido al exceso de iones OH^- en el medio (lo que propicia la formación de radicales libres OH^\bullet), favoreciendo la velocidad de la reacción.

5.1.6 Efecto fotocatalítico del Cu-SBA-15 y el CuO en el sistema

Por último y para concluir con las evaluaciones fotocatalíticas se realizaron pruebas empleando los materiales semiconductores de cobre, para los cuales se utilizaron los diversos sistemas de reacción previamente mencionados (con los diferentes medios de reacción) el escenario con el caso (A) con un medio de reacción neutro ($\text{pH} = 7$), y el caso del escenario (B) con un medio de reacción alcalino ($\text{pH} = 12.5$); y manejando las condiciones de reacción descritas previamente en las evaluaciones anteriores.

En la primera evaluación fotocatalítica se recurrió a emplear el Cu-SBA-15 2.0 (que es el material que presenta menor relación de cobre en comparación al silicio), los resultados del comportamiento de las reacciones se observan en la Figura 5.14 siguiente. Para el caso del escenario (A) se observa una tendencia de desplazamiento lateral de la señal máxima hasta los $\lambda \approx 210 \text{ nm}$ y se observa una absorbancia de 2.85, la cual se alcanza dentro de los primeros 100 min de reacción y posteriormente a los 160 min se alcanza una mineralización total del glicerol y de los derivados formados durante el proceso, lo cual indica la obtención máxima de hidrógeno posible por el sistema de reacción descrita en capítulos previos. Por otra parte en el caso del escenario (B) con la presencia del medio alcalino en la reacción se muestra un desplazamiento de la banda principal hasta los $\lambda \approx 235 \text{ nm}$ y se alcanza una absorbancia máxima de 3 cerca de los primeros 10 min de reacción, después la reacción continua generando la formación de derivados de cetonas y aldehídos (con ligeras señales ubicadas cerca de los $\lambda \approx 290 \text{ nm}$ durante el transcurso de la reacción) hasta alcanzar la mineralización total de los compuestos involucrados alrededor de los 100 min de iniciada la reacción, por lo cual al igual que en el caso anterior se consigue la máxima cantidad de hidrógeno posible para este proceso.

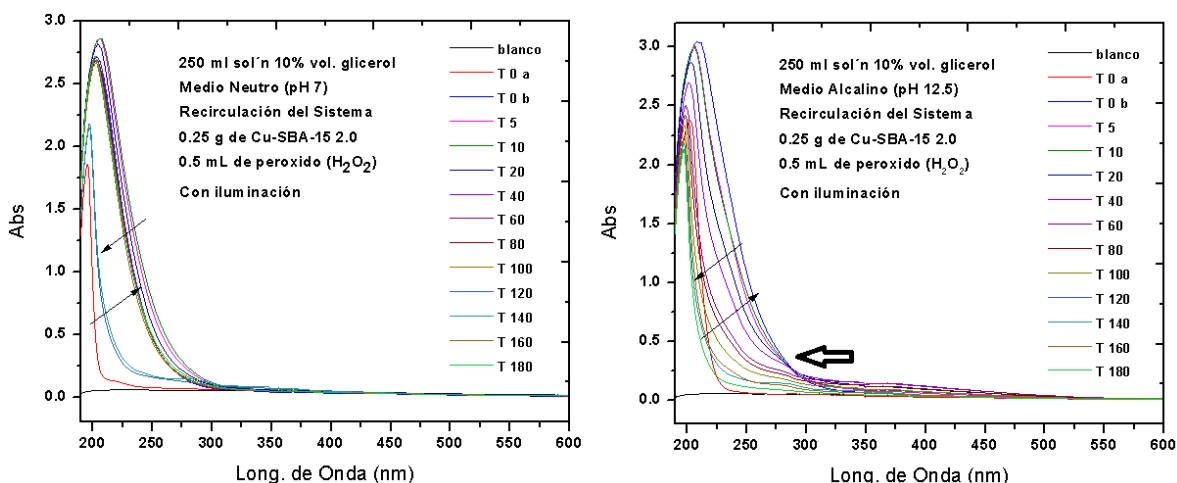


Figura 5.14. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 2.0 como semiconductor.

Posteriormente para la reacción siguiente se recurrió a emplear el Cu-SBA-15 1.0 (material con una relación intermedia de cobre en comparación a la presencia de silicio), el comportamiento de la reacción con este material se encuentra en la Figura 5.15 siguiente. En el escenario (A) se observa un desplazamiento lateral de la señal máxima hasta los $\lambda \approx 220$ nm y se tiene una absorbancia de 2.75, lo cual nos indica la presencia de grupos funcionales correspondientes a ácidos carboxílicos de cadena corta, los cuales se consiguen dentro de los primeros 5 min de comenzada la reacción y durante el transcurso de la misma no sufre cambios significativos en este tipo de señal, solo se observa una ligera disminución en la absorbancia hasta 2.6 (lo cual nos habla de una reacción del tipo selectiva para este compuestos). Para el caso del escenario (B) en presencia del medio alcalino en la reacción se muestra un desplazamiento de la banda principal igualmente hasta los $\lambda \approx 220$ nm y con una absorbancia máxima de 3, la cual se consigue dentro de los primeros 5 min de reacción, posteriormente la reacción continua generando la formación de derivados de cetonas, pero se alcanza una mineralización total de los compuestos involucrados cerca de los 100 min posteriores de iniciada la reacción, por lo cual al igual que en los casos anteriores se consigue la máxima cantidad de hidrógeno posible para este tipo de proceso.

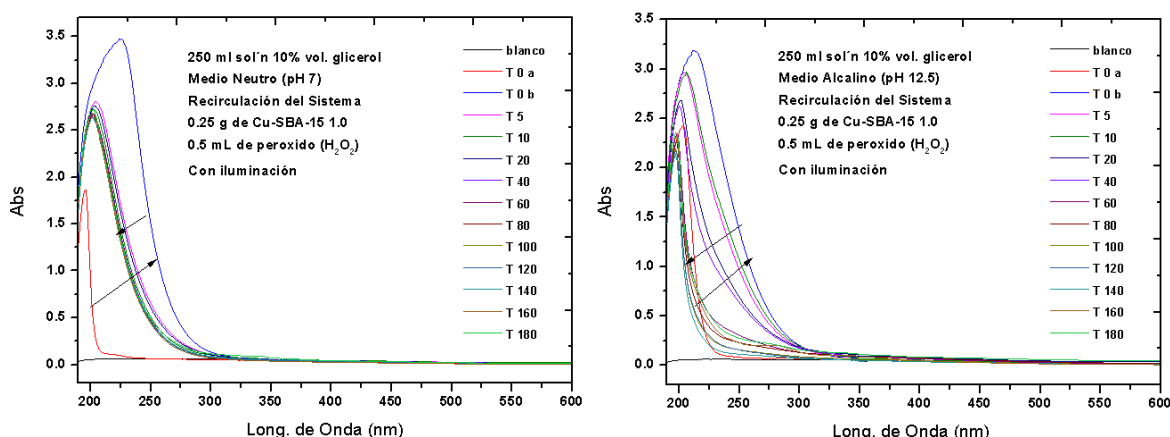


Figura 5.15. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 1.0 como semiconductor.

Para finalizar con las evaluaciones fotocatalíticas con los materiales de cobre soportados en un material mesoporoso, se utilizó el Cu-SBA-15 0.5 (material con la mayor relación de cobre en comparación a la presencia de silicio en el material), por lo cual el comportamiento cinético de la reacción con este semiconductor se encuentra en la Figura 5.16. En el caso del escenario (A) o medio neutro de la reacción se contempla un desplazamiento lateral de la señal máxima cercana hasta los $\lambda \approx 220$ nm y se tiene una absorbancia de 2.8, lo cual nos indica la presencia de grupos funcionales correspondientes a ácidos carboxílicos de cadena corta, los cuales se consiguen dentro de los primeros 5 min de comenzada la reacción y durante el transcurso de la misma no sufre cambios significativos en este tipo de señal, solo se observa una ligera disminución en la absorbancia hasta 2.65 (lo que nos indica que se trata una reacción del tipo selectiva para este compuestos, como el primer caso con el material anterior). Por último en el caso del escenario (B) en presencia del medio alcalino en la reacción, se muestra un desplazamiento de la banda principal cerca de los $\lambda \approx 230$ nm y con una absorbancia máxima de 3.2, la cual se consigue dentro de los primeros 5 min de reacción, posteriormente la reacción continua generando diversos productos derivados de cetonas, pero el avance de la misma continua hasta que se alcanza una mineralización total de los compuestos involucrados cerca de los 80 min posteriores de iniciada la reacción, por lo cual al igual que en los casos anteriores se consigue la máxima cantidad de hidrógeno posible para este tipo de proceso (cálculo que se describirá previamente y se retomara más adelante nuevamente).

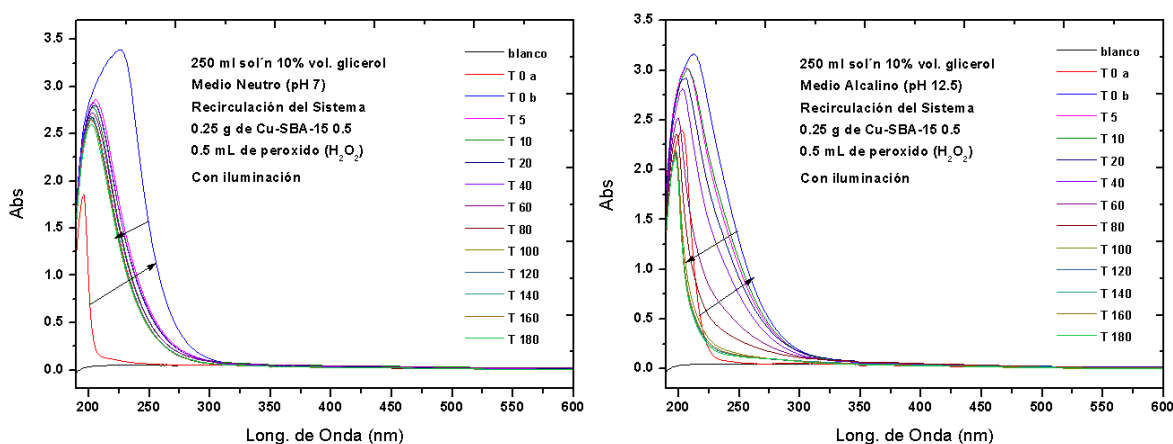


Figura 5.16. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material Cu-SBA-15 0.5 como semiconductor.

Por último para concluir con las evaluaciones fotocatalíticas y contar con una referencia se utilizó una muestra comercial de CuO y su comportamiento cinético de reacción con este semiconductor se observa en la Figura 5.17. En el primer caso con el escenario (A) o medio neutro de la reacción se contempla una desplazamiento lateral de las señales máximas (en esta ocasión dos) que se encuentran alrededor de los $\lambda \approx 250$ nm y los $\lambda \approx 300$ nm, para ambos casos se contempla una absorbancia máxima de 4, lo cual nos indica la presencia de grupos funcionales correspondientes a cetonas y aldehídos casi de manera inmediata, los cuales se consiguen dentro de los primeros 5 min de comenzada la reacción y durante el transcurso de la misma no sufre cambios significativos en este tipo de señal, solo se observa una ligera disminución en la absorbancia hasta 3.5 (lo que nos hace referencia a una reacción selectiva para este compuestos, pero mucho más selectiva que en los casos anteriores). Por último en el caso del escenario (B) en presencia del medio alcalino en la reacción, se muestra un desplazamiento lateral de la banda principal (una banda amplia formada por dos bandas que la componen) que está ubicada entre los $\lambda \approx 250$ nm y los $\lambda \approx 300$ nm con una absorbancia máxima de 4.25, la cual se consigue antes de los primeros 5 min de reacción, posteriormente la reacción no presenta cambios significativos en su desarrollo en la forma y posición, lo que se observa es una ligera disminución en el absorbancia hasta los 3.5 ya cerca de los 180 min de reacción (lo que nos hace referencia que este sistema también se refiere a una reacción selectiva para cetonas y aldehídos derivados de glicerol); y en esta ocasión la presencia del medio alcalino no modifica circunstancialmente el resultado de la reacción.

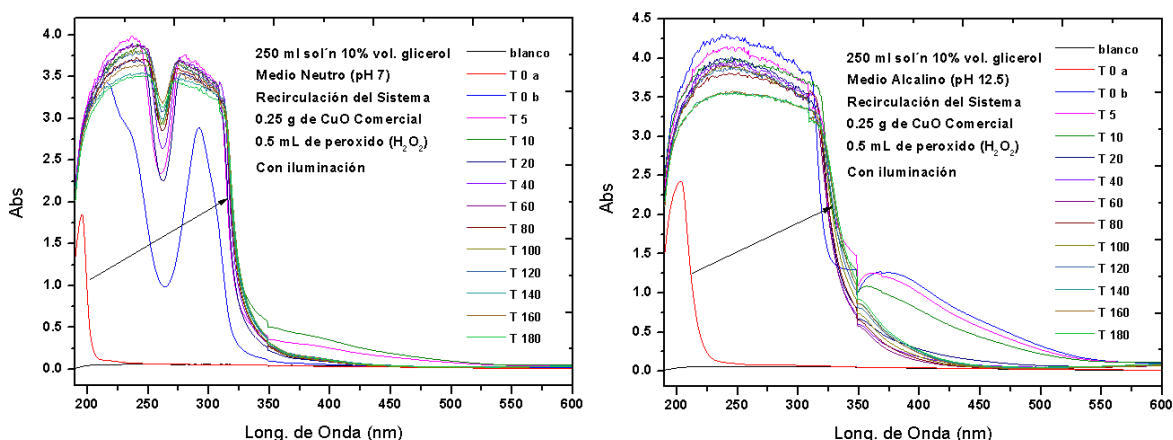


Figura 5.17. Evaluación fotocatalítica de glicerol empleando un material CuO como semiconductor.

Para observar de una manera sintetizada los resultados de reacción fotocatalítica de los diferentes materiales de cobre se tiene la información recopilada en la Tabla 5.4 siguiente.

Tabla 5.4. Efectos en la reacción empleando materiales de cobre.

A) Medio reacción (pH = 7)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Cu-SBA-15 2.0	210	2.85	Mineralización total a los 160 min
Cu-SBA-15 1.0	220	2.75	Formación Ácidos Carboxílicos
Cu-SBA-15 0.5	220	2.8	Formación Ácidos Carboxílicos
CuO	250 / 300	4	Formación selectiva de subespecies
B) Medio reacción (pH = 12.5)			
Reacción	λ max (nm)	Abs max	Efecto fotocatalítico
Cu-SBA-15 2.0	235	3	Mineralización total a los 100 min
Cu-SBA-15 1.0	220	3	Mineralización total a los 100 min
Cu-SBA-15 0.5	230	3.2	Mineralización total a los 80 min
CuO	250 / 300	4.25	Formación selectiva de subespecies

Con lo observado en las pruebas anteriores se muestra que los materiales de CuO soportados en un material mesoporoso SBA-15, en un medio alcalino genera una degradación total de la molécula de sacrificio (glicerol) en un periodo menor a los 180 min.

5.2 Hidrógeno obtenido por el sistema fotocatalítico

En las pruebas descritas anteriormente se muestra que empleando un medio alcalino de reacción y con los materiales de Cu-SBA-15 se consigue una mineralización total de la molécula de sacrificio en un máximo de 100 min de reacción; lo cual se corrobora con la comparación del espectro de UV - Vis del medio alcalino de reacción sin la presencia de la molécula de sacrificio (previamente a la evaluación fotocatalítica) y el medio de reacción resultante (posteriormente a la evaluación realizada), los cuales se muestran a continuación en la Figura 5.18 siguiente:

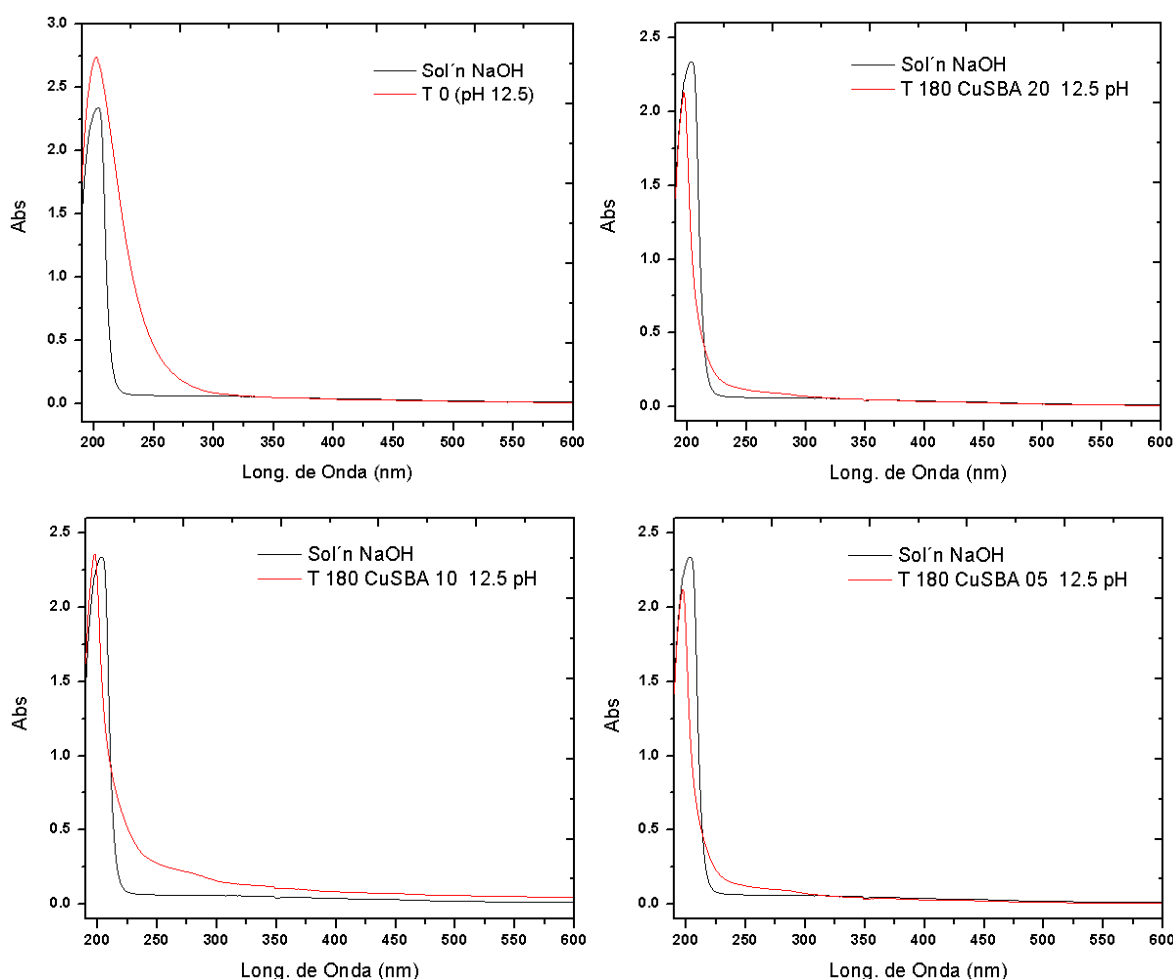


Figura 5.18. Comparación del medio de reacción después de la evaluación (con semiconductores de Cu-SBA-15) con él en medio alcalino inicial.

En el primer caso (parte superior izquierda) se observa una comparativa entre el medio de reacción (solución de NaOH) sin la presencia de la molécula de sacrificio con

una absorbancia a los 2.3 ubicada a los 202 nm que tiene una forma definida (pico de base estrecha); el cual es de menores dimensiones a la señal que muestra el medio alcalino acompañado de la molécula de sacrificio, el cual se ubica a los 201 nm con una absorbancia de 2.75 y adicionalmente la forma de dicha señal es modificada (pico de base amplia) por el ensanchamiento del pico generada por la presencia del glicerol en el medio. Posteriormente en un segundo caso empleando el Cu-SBA-15 2.0 (parte superior de la derecha) se observa un esquema en él se encuentra la señal perteneciente al medio alcalino (2.3 de absorbancia y 202 nm) de forma definida, el cual se compara con una señal (posterior a la reacción) que también presenta forma definida (es decir pico de base estrecha) ubicado a los 200 nm y con absorbancia 2.2 lo cual demuestra que la molécula de sacrificio alimentada se encuentra ausente; esto gracias al desplazamiento lateral y la disminución de la absorbancia registrada.

Después con el Cu-SBA-1.0 se muestra en el tercer caso (parte inferior de la izquierda) se tiene la señal perteneciente al medio alcalino (202 nm y 2.3 de absorbancia) de forma definida, el cual se compara con la señal del medio de reacción posteriormente a la evaluación fotocatalítica correspondiente que es una señal que también disminuyo en su absorbancia hasta los 2.3 y un desplazamiento lateral de la señal hacia los 200 nm, aunque la base del pico es amplia debido a la ligera presencia de la molécula de sacrificio que no reacciona durante la evaluación. Por último utilizando el material Cu-SBA-15 0.5 (parte inferior de la derecha) muestra una señal (posterior a la reacción) ubicada a los 200 nm y con una absorbancia de 2.1, con una forma definida (pico estrecho) que muestra una total disminución de la molécula de sacrificio; también se observa una disminución en la intensidad de la señal del medio después de la reacción (en comparación de la señal inicial) esto debido a que el medio de reacción también se vio disminuido por su interacción de este con la molécula de sacrificio durante la evaluación.

5.3 Identificación de hidrógeno obtenido fotocatalíticamente

Desde la antigüedad las personas emplearon el quemar los diferentes compuestos para detectar la presencia de ciertos elementos, principalmente iones de metal basándose en el espectro de emisión característico para cada elemento; a este tipo de ensayo se le conoce como prueba de la flama en la cual el color de la misma nos indicara la presencia de ciertos elementos químicos en un compuesto. Es importante mencionar que este tipo de prueba nos proporciona información de tipo cualitativa mas no proporciona datos cuantitativos (es decir la proporción del elemento detectado e la muestra). El espectro de emisión atómica de un elemento es la suma de

las frecuencias de ondas electromagnéticas emitidas por los átomos de dicho elemento cuando recibe energía; como las transiciones de cada elemento son diferentes a la de otros elementos, es posible el afirmar que el espectro de emisión de cada elemento es único y se puede utilizar para determinar la presencia de dicho elemento en un compuesto [125]. Cuando la materia entra en contacto con una fuente energética (fuente luminiscente o calorífica) se lleva a cabo un fenómeno de absorción energética en el interior del átomo en cuestión el cual genera el desplazamiento de electrones a niveles superiores (transiciones electrónicas) y al momento de ausentarse la fuente energética el electrón busca el liberar esta energía regresando a su orbital original (energía liberada en forma de luz); durante este proceso existen dos tipos de emisión, la estimulada y la espontánea [126]. La presencia de fenómenos de transferencia electrónica da lugar a la formación de nuevos métodos de análisis espectroscópico, la cual está en función del tiempo, por ejemplo cuando transcurre entre la absorción de energía y la emisión de luz se denomina fluorescencia cuando la emisión es prácticamente simultánea a la absorción (10^{-6} s), y la transición electrónica no implica cambio de spin; por el caso contrario se denomina fosforescencia cuando la transición es más lenta ($10^{-4} - 10^3$ s), esto ocasionado al cambio de spin electrónico a través de estados energéticos intermedios [127].

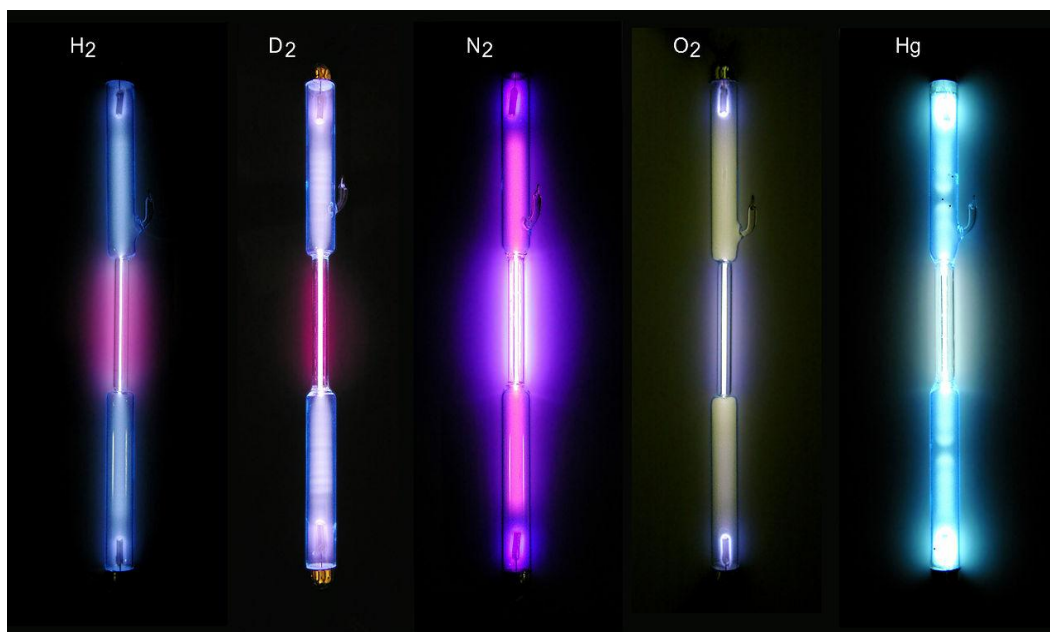


Figura 5.19. Emisión característica de diferentes elementos no metálicos [128].

Como se observa en la imagen anterior la emisión luminiscente es diferente en cada elemento debido a que las transiciones interatómicas son distintas; de tonalidad color

azul – blanco del Hg difiere del tono violeta intenso de la emisión del N₂. En el caso particular del hidrógeno al hacer incidir una fuente energética (luminiscente o calorífica) sobre el dicho átomo se tiene una emisión típica de color con una tonalidad violeta claro – blanco; que dentro de un espectrofotómetro nos mostraría una longitud de onda correspondiente a esa tonalidad.

Particularmente para corroborar la presencia de hidrógeno como producto generado durante la evaluación fotocatalítica; se desarrolló un acoplamiento al sistema de reacción, en el cual se tiene un sellado hermético y una conexión que dirige la corriente gaseosa formada hacia una flama que provoque una combustión. En la Figura 5.20 se muestra el montaje del sistema fotocatalítico con los accesorios correspondientes para obtener la prueba de la flama, empleando una solución con la molécula de sacrificio en un medio de reacción alcalino y Cu-SBA-15 1.0 como catalizador durante 180 min.



Figura 5.20. Sistema fotocatalítico acoplado a la prueba de la flama.

El sistema mostrado cuenta con una flama generada por la combustión de gas LP a un flujo constante durante toda la cinética de la reacción; el color de la flama durante el inicio del proceso presenta una tonalidad característica a la quema de este tipo de combustible (color anaranjado – blanco); flama que perdura con esa tonalidad

característica pero incrementa ligeramente la intensidad durante los primeros 20 min después de iniciada la reacción, imágenes que se contemplan en la Figura 5.21 siguiente.

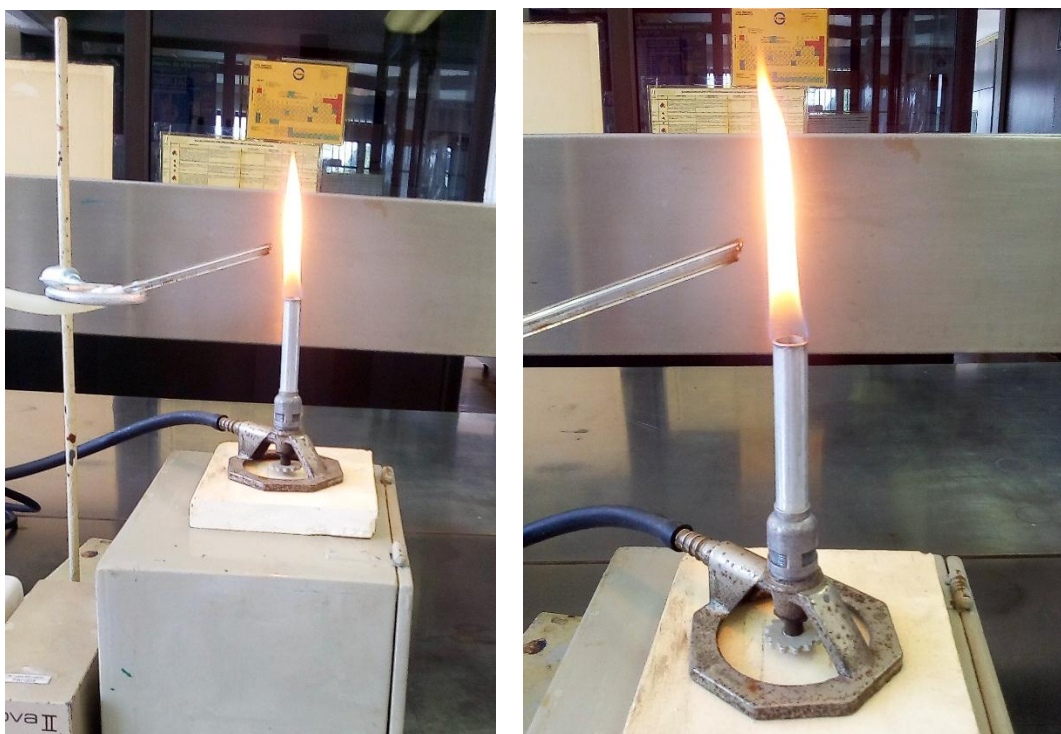


Figura 5.21. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama durante los primeros 20 minutos de reacción.

Posteriormente durante los siguientes 40 min (es decir hasta cumplir los 60 min después de iniciada la reacción), se observa un incremento considerable en la intensidad de la flama, adicionalmente se contempla alrededor de la flama anaranjada principal (causada por la combustión de gas LP) una flama envolvente de menor intensidad luminiscente y de tonalidad violeta claro – blanco (ocasionada por la combustión del hidrógeno). Durante este intervalo de tiempo la reacción presenta su mayor proporción en la liberación de hidrógeno gaseoso, que al quemarse genera el incremento en la intensidad en el tamaño de la flama; pero al encontrarse en menor proporción en comparación al gas de la combustión la intensidad luminiscente predominante es el color original de la flama. Es importante el recalcar que el flujo de liberación de hidrógeno no se mantiene constante porque este depende la cantidad presente de la molécula de sacrificio (o subproductos) que no hayan reaccionado en su totalidad dentro del proceso; en la Figura 5.22 que se muestra a continuación se

evidencia la presencia de hidrógeno gaseoso que se quema por la combustión y nos genera una flama de tonalidad característica.

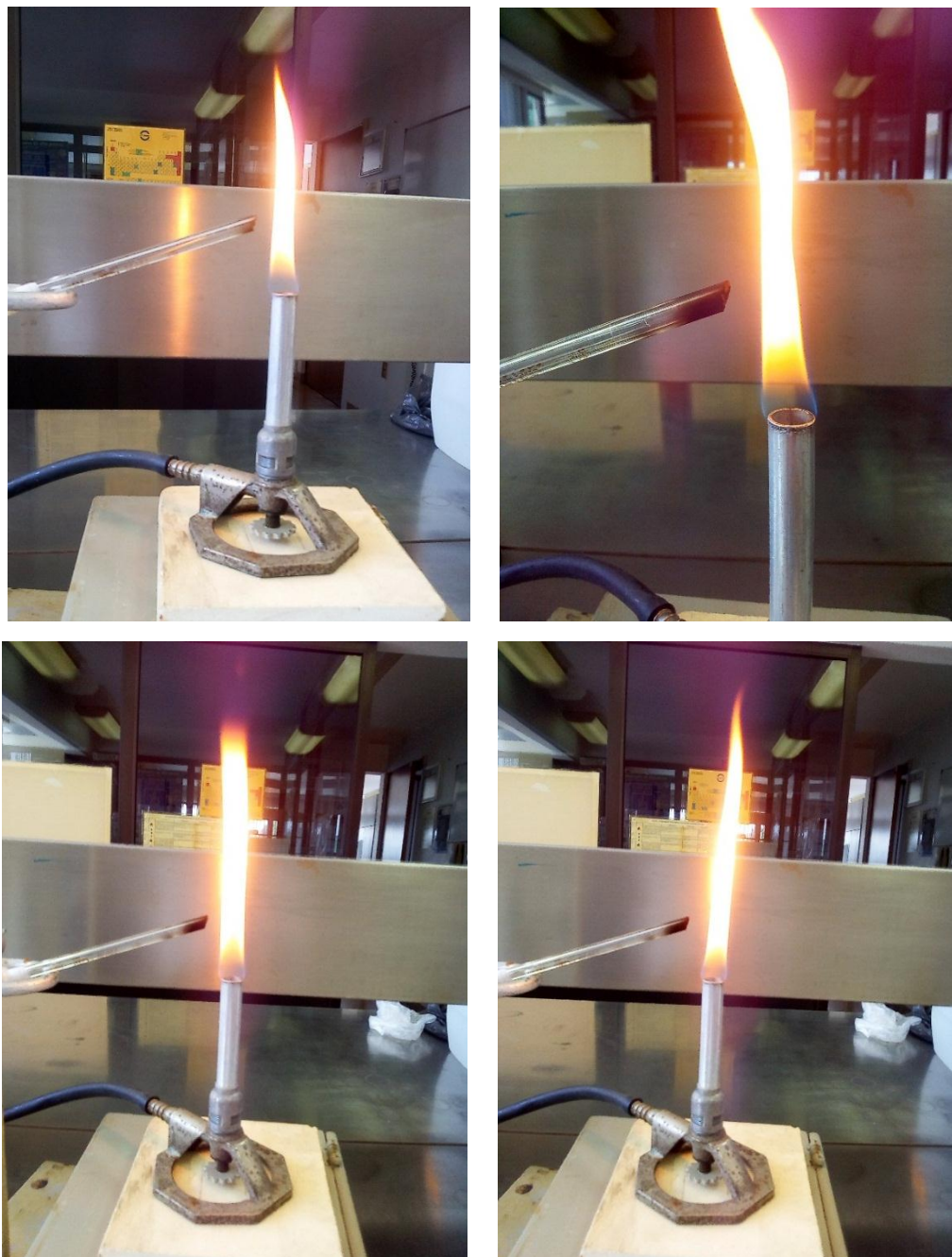


Figura 5.22. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama transcurridos los minutos 20 a 60 de la reacción.

En la imagen previa se contempla una flama envolvente de tonalidad violeta claro característica para la emisión de hidrógeno, la cual se observa que incrementa su tamaño y su intensidad dentro de este intervalo de tiempo. Pasados los 60 min la intensidad de flama disminuye nuevamente hasta alcanzar las dimensiones iniciales de reacción pasados los 120 min de reacción; esto se debe gracias a que la molécula de sacrificio y sus derivados ya fueron consumidos durante el proceso, por lo que el flujo de liberación de hidrógeno disminuye nuevamente hasta concluir con su nula aparición. En la Figura 5.23 siguiente se observa el comportamiento de la flama durante el intervalo de tiempo conformado entre los 60 a 120 minutos de la evaluación fotocatalítica.

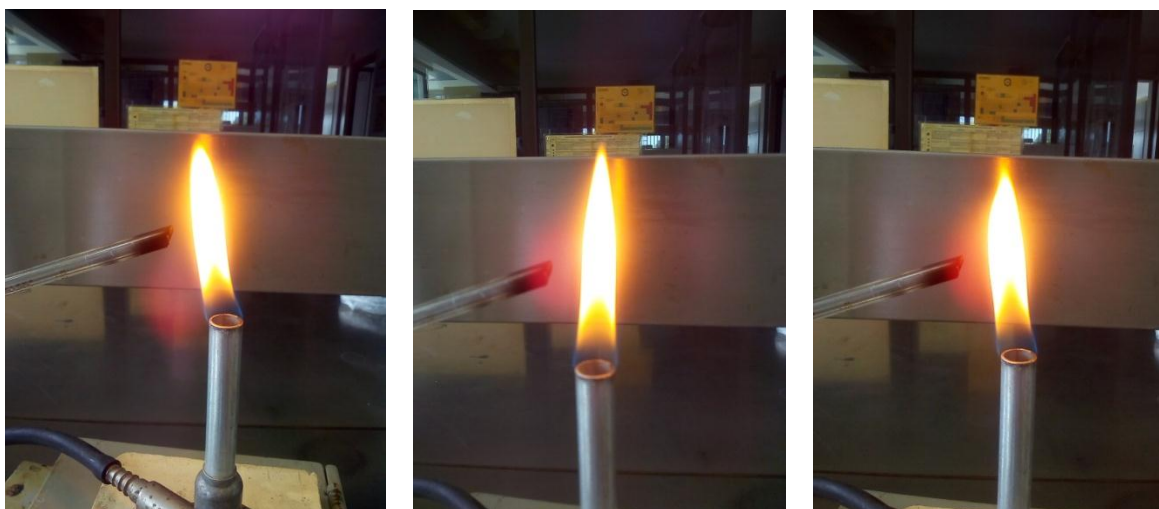


Figura 5.23. Evaluación fotocatalítica acoplada a la prueba de la flama transcurridos los minutos 60 a 120 de la reacción.

En los 60 min restantes de la reacción la flama se muestra con características semejantes a las observadas en las condiciones iniciales de reacción; es decir una baja intensidad de la flama de color anaranjado y sin la flama envolvente de color violeta claro típica del hidrógeno (esto debido a que la molécula de sacrificio fue consumida en su totalidad, y que el hidrógeno liberado se obtuvo durante los primeros 100 min de reacción). La máxima cantidad de hidrógeno que puede producir el sistema está estrechamente ligado a la proporción alimentada inicialmente de la molécula de sacrificio, cantidad que se determinó previamente en el Capítulo 3 (considerando que la molécula de sacrificio se consume en su totalidad, como es el caso de los materiales de Cu-SBA-15 en un medio alcalino de reacción); después de la reacción se tiene una mezcla total de 47.169 g que corresponde a un 95.72 % (45.154 g) de CO_2 y un 4.28 % (2.015 g) de H_2 , en tomando en cuenta las condiciones iniciales de la reacción

anteriormente mencionadas y que se consume en su totalidad el glicerol alimentado al sistema de reacción.

5.4 Modelo cinético de obtención de hidrógeno fotocatalíticamente

Un modelo cinético empleado ampliamente para la representación de una reacción de fotocatálisis heterogénea es el modelo de Langmuir – Hinshelwood (LH), esto se debe a que una reacción de descomposición fotocatalítica se lleva a cabo solo en la superficie del material fotocatalizador empleado. Este modelo asume que durante el equilibrio se tiene fijo el número de puntos de adsorción, además solo existe un punto superficial de unión entre el sustrato y la especie reactiva; adicionalmente la energía de adsorción es idéntica en cada punto del sustrato e independiente del grado de recubrimiento superficial [129, 130]. También este modelo acepta que no hay interacción entre especies adsorbidas de manera adyacente; y que la velocidad de reacción por adsorción es mayor que cualquier otra posible reacción química subsecuente por lo que la velocidad de formación de producto por una reacción fotocatalítica se describe mediante la siguiente expresión:

$$r_{LH} = - \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \dots\dots\dots (5.1)$$

En donde k es la constante de reacción aparente y ocurre en el sitio activo de la superficie fotocatalítica del material semiconductor, el término K corresponde a la constante de equilibrio de adsorción de la especie reactiva, y por último la expresión C se considera como la concentración de la especie química [131, 132]. Una primera solución del sistema empleando el modelo de LH es considerando en el modelo una K constante de equilibrio muy pequeña (cercana a cero), por lo que la expresión del modelo cinético se simplifica y se considera como un modelo cinético de reacción de pseudorden 1 (ecuaciones 5.2 y 5.3).

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \dots\dots\dots (5.2)$$

$$- \frac{dC}{dt} = kKC \dots\dots\dots (5.3)$$

En un primer caso para la resolución del sistema se toma en cuenta la consideración de un pseudorden 1 de reacción, resolviendo la ecuación previa se construye un

gráfico de t vs $\ln (C_0/C)$, del cual el valor de la pendiente nos indica el valor del producto kK . Por otra forma un segundo caso de resolver el sistema es el considerar que K no es tan pequeña como para ser despreciada (no cercana a cero), por lo que no será despreciada; y aplicando las herramientas matemáticas se obtiene un despeje con el que se construirá un gráfico $(\ln (C_0/C) / t)$ vs $(C_0 - C)/t$; el valor de la pendiente nos proporciona el valor de $1/K$ y el valor de la abscisa nos indica el valor de k , siempre y cuando el comportamiento del gráfico mantenga una forma lineal (ecuación 5.4 y 5.5).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \dots\dots\dots (5.4)$$

$$\frac{\ln(\frac{C_0}{C})}{t} = k - \frac{K(C_0-C)}{t} \dots\dots\dots (5.5)$$

Para el caso particular de la evaluación fotocatalítica para obtener hidrógeno empleando una molécula de sacrificio, y en específico empleando semiconductores de Cu-SBA-15 en un medio alcalino de reacción, el desarrollo de la misma se puede dividir en dos etapas; la primera (A) en el cual partiendo de la molécula de glicerol se observa un incremento en el valor de la absorbancia registrada hasta su máxima expresión y genera un desplazamiento lateral (gracias a la formación de subespecies derivadas del polialcohol), este es un paso muy rápido y se vislumbra dentro de los primeros 2 min de reacción.

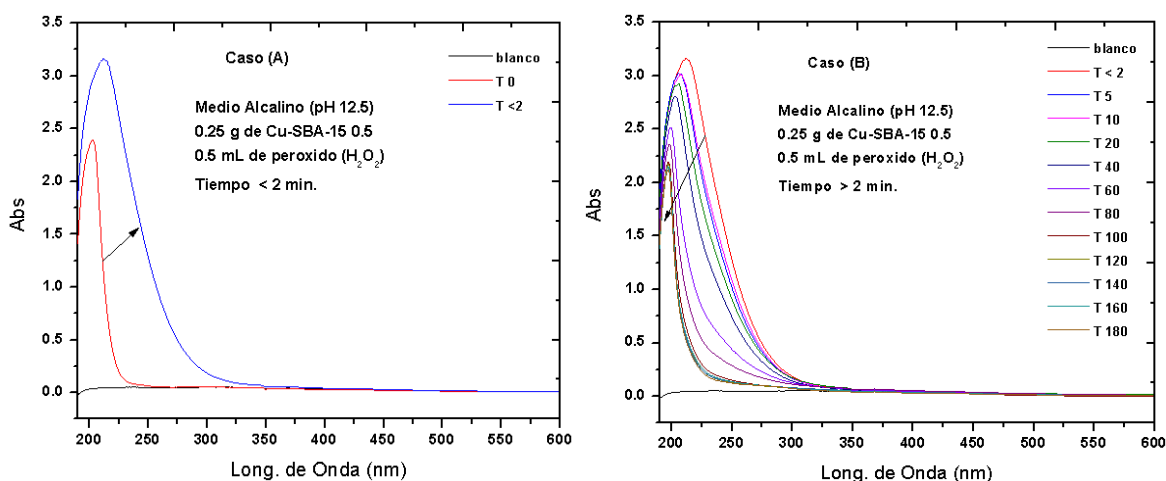


Figura 5.24. Evaluación fotocatalítica en medio alcalino con Cu-SBA-15 0.5 separada en dos etapas.

En la segunda etapa (B) que es más larga (en comparación a la primera) se inicia el punto máximo de la formación de subespecies derivadas (productos obtenidos a partir de la descomposición de la molécula de glicerol), las cuales interaccionan con el medio de reacción y son degradados hasta su mineralización total, (provocando la formación de hidrógeno gaseoso como resultante); esta etapa se tomara desde los 2 min hasta el concluir la reacción; en la Figura 5.24 previa se muestra la separación de las dos etapas involucradas en la reacción; y tomando en cuenta que en su mayor proporción la reacción está constituida por la etapa (B) por lo cual se considerara esta etapa para realizar el análisis cinético. En la Figura 5.25 siguiente se muestra el comportamiento del cambio de la concentración con respecto al tiempo, en un medio alcalino y empleando fotocalizadores de Cu-SBA-15.

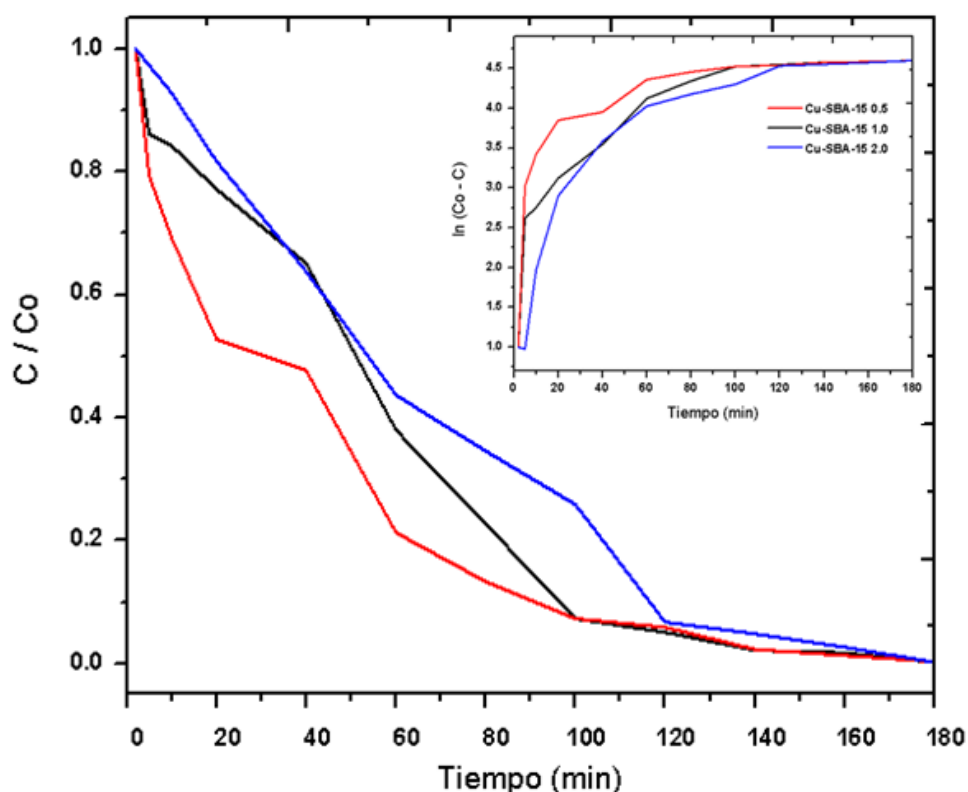


Figura 5.25. Evolución de la concentración con respecto del tiempo en un medio alcalino y con semiconductores de Cu-SBA-15.

Para corroborar el modelo de LH y de también conocer el valor de la constantes k y K , se recurre en una primer solución del sistema empleando el grafico de t vs $\ln (Co/C)$, del cual el valor de la pendiente nos indica el valor del producto kK ; esta solución al modelo de LH toma la consideración de una K constante de equilibrio muy pequeña

(cercana a cero), y la expresión del modelo cinético se simplifica a un modelo de pseudorden 1. En la Figura 5.26 se contempla el comportamiento correspondiente a cada semiconductor de Cu-SBA-15 en el gráfico para la consideración de un pseudorden 1, es claro el observar dichos resultados están alejados a un comportamiento lineal, por lo cual es posible afirmar que la consideración de una K muy pequeña no se cumple para este sistema, y por consiguiente no se presentara para en este sistema un pseudorden de reacción de 1.

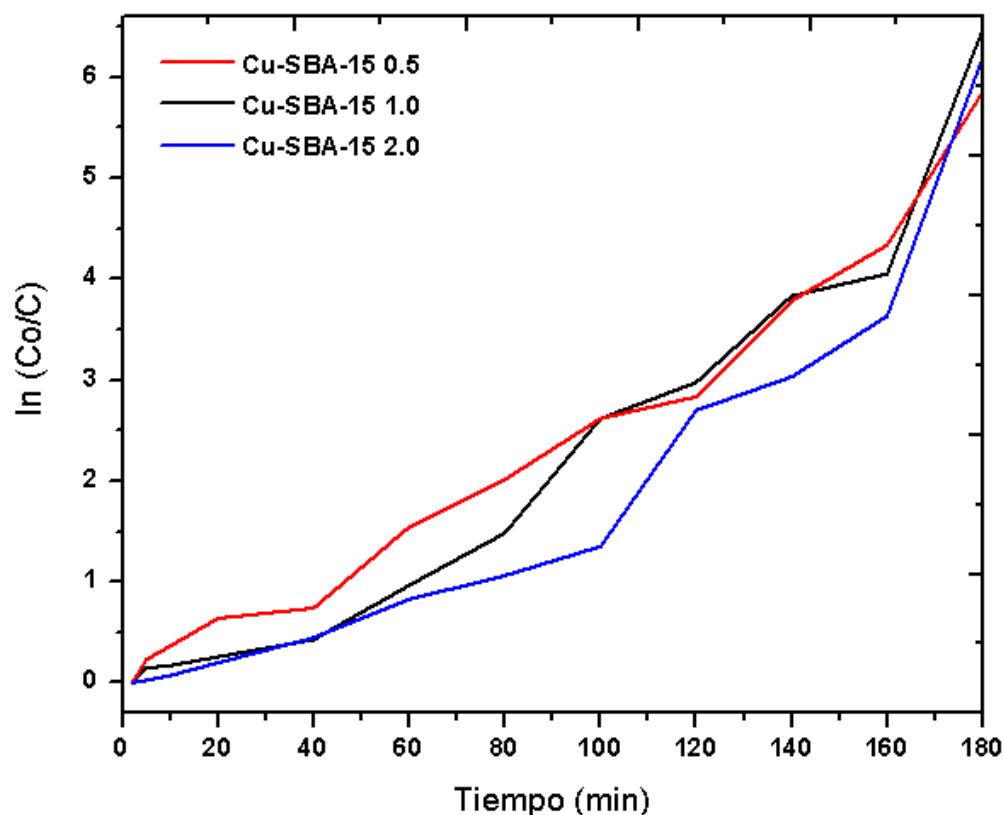


Figura 5.26. Comportamiento Cinético conforme al modelo de LH considerando un pseudorden de reacción 1.

En un segundo caso, la solución del modelo de LH nos permite conocer el valor de las constantes k y K ; mediante la construcción de un gráfico $(\ln(Co/C) / t)$ vs $(Co - C)/t$; para que el valor de la pendiente nos proporciona el valor de $1/K$ y el valor de la abscisa nos indica el valor de k , siempre se mantenga una tendencia lineal. En la Figura 5.27 siguiente se observan los gráficos correspondientes al modelo de LH en un sistema fotocatalítico en el que se utilizan semiconductores de Cu-SBA-15 en un medio alcalino y glicerol como molécula de sacrificio.

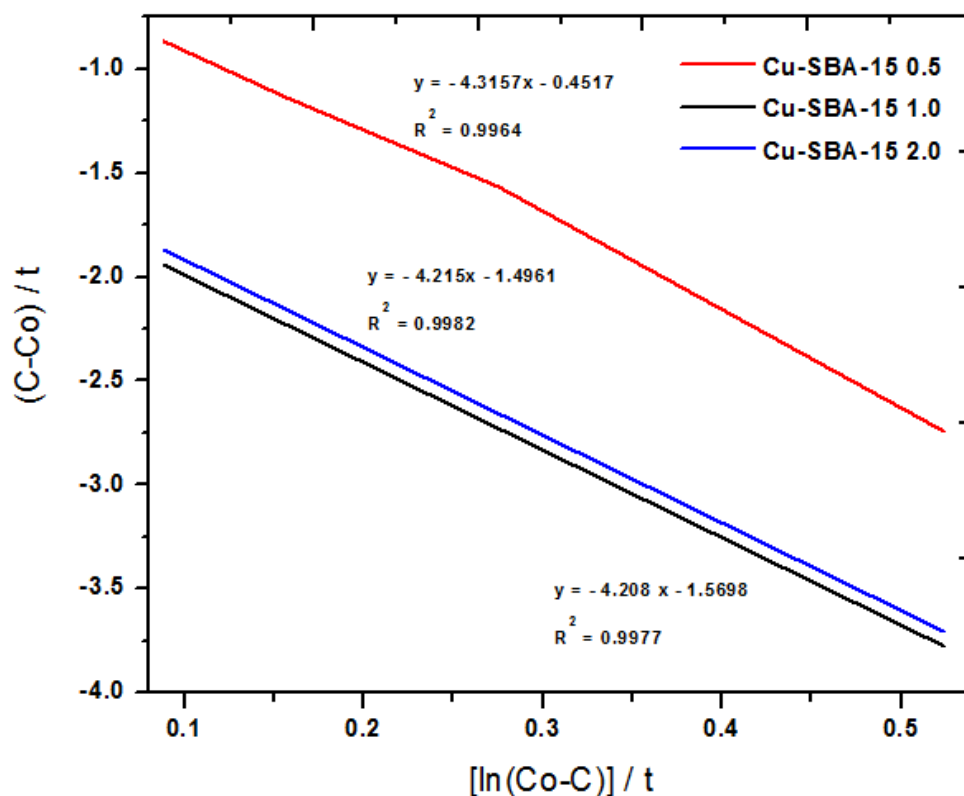


Figura 5.27. Comportamiento Cinético conforme al modelo y despeje de la ecuación de Langmuir – Hinshelwood.

Con base a los resultados observados en la Figura 5.25 se observa que la velocidad en el cambio de la concentración con el material Cu-SBA-15 0.5 es más rápida (en comparación a los otros materiales), por el contrario se observa que el cambio de la velocidad de la concentración empleando Cu-SBA-15 1.0 y Cu-SBA-15 2.0 es muy semejante; en la Figura 5.27 anterior se tienen los gráficos de los materiales de Cu-SBA-15 apegados al modelo de LH, en las cuales se observa que para los tres materiales (en un medio alcalino) mantienen una tendencia lineal lo cual nos indica que este sistema se apega al modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood. Como se mencionó la cinética de dos materiales es semejante por lo que la k cinética es muy parecida y por tal motivo la semejanza gráfica; en el caso del semiconductor restante se presenta una k más grande (en comparación al resto de los materiales) y por tal motivo una mayor velocidad cinética, resultados que se encuentran en la Tabla 5.5. En el caso particular del Cu-SBA-15 presenta el mejor resultado cinético del sistema catalítico, esto gracias a que de los materiales con cobre soportados en la SBA-15 es el que presenta una mayor proporción de cobre (en comparación al resto de los

materiales soportados), lo que se refleja como un mayor número de sitios catalíticos altamente reactivos posibles en el semiconductor.

Tabla 5.5. Resultados cinéticos con el modelo de LH para los materiales Cu-SBA-15.

	Modelo LH		
	$1/K$	K	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Cu-SBA-15 0.5	-4.315	-0.2317	-0.4517
Cu-SBA-15 1.0	-4.208	-0.2376	-1.5698
Cu-SBA-15 2.0	-4.215	-0.2372	-1.4961

En el caso de la constante de equilibrio químico K ; se tiene prácticamente con todos los materiales el mismo valor constante, esto gracias a que en los tres escenarios se presenta el mismo camino de reacción (independientemente de la velocidad propiciada por el catalizador). Retomando los pasos del esquema visto previamente en el Capítulo 1 (Figura 1.16), la reacción es propicia debido a la presencia radicales OH^\bullet , los cuales se obtienen con mayor facilidad en un medio alcalino que en un medio neutro de reacción, también cuando se tienen presentes las especies reaccionantes del sistema; en el caso de cada material semiconductor se presentan diferentes escenarios ubicados en el esquema previo (dependiendo del material y del medio de reacción), pero tomando en cuenta los materiales de Cu-SBA-15 en un medio alcalino se alcanza rápidamente la formación de ácidos carboxílicos (DHA) que posteriormente se descomponen totalmente para propiciar la liberación del hidrógeno en forma gaseosa.

CAPITULO 6

Conclusiones

La teoría es asesinada tarde o temprano por la experiencia.
Albert Einstein.

6. Conclusiones

La síntesis del material soporte SBA-15 para los fotocatalizadores se realizó de una forma adecuada y presenta las características necesarias para el proyecto (las cuales se corroboraron en las diversas técnicas de caracterización realizadas). La incorporación de los complejos metálicos (Ti, Zn y Cu) se desarrolló satisfactoriamente, primero porque después de la incorporación metálica se observa la presencia del soporte (es decir no colapsa la estructura del mesoporoso (detectado por DRX, aunque notoriamente se disminuye la intensidad de sus señales), también se corroboró que los óxidos formados en el semiconductor son las fases requeridas en cada caso.

El utilizar dos medios de reacción en el sistema nos dio la posibilidad de corroborar que la presencia de especies catalíticas (radicales libres) influye de manera sustancial en el desarrollo del proceso y como consecuencia en el resultado final esperado (juega un papel crucial en el proceso); como se observó el sistema alcalino superó en todas las evaluaciones al sistema de reacción neutro, esto gracias a la presencia de OH^- que a la postre se reflejarían como radicales OH^\bullet altamente reactivos.

Para las diversas evaluaciones se empleó una fuente luminiscente que garantiza proporcionar la energía requerida para la transición electrónica de todos los materiales, en este caso tanto como para los materiales de Zn y los de Ti se tiene una energía lo suficiente para propiciar esta transición electrónica con los niveles próximos superiores; pero en el caso de los semiconductores de Cu la energía, recibida es lo suficientemente alta como para generar una transición electrónica no solo con los niveles vecinos próximos, sino con los niveles siguientes (lo que nos ayuda en el desarrollo del proceso, mitigando recombinaciones y estimulando la formación de excitones). En el caso de las evaluaciones con los materiales de cobre se vieron beneficiadas por la fuente luminiscente empleada, para corroborar el efecto ejercido por la luz irradiada sería conveniente (en un trabajo a futuro) el emplear otra(s) fuente(s) de luz con longitud de onda diferente.

Se comprobó mediante el desarrollo de evaluaciones que la molécula empleada (glicerol) juega un papel importante en la obtención de hidrógeno; y gracias a este compuesto es posible la obtención de diferentes productos. Para los semiconductores de Ti y Zn no se consigue una mineralización total de la molécula inicial, lo cual nos da como resultado la formación de subproductos derivados (que no se buscó identificar en este proyecto) y aunque en la formación de estos productos derivados se tiene la liberación de hidrógeno (por la forma de trabajo empleada en este proyecto no es posible determinar cuánto se forma) por lo tanto en otra línea de investigación estos resultados son relevantes para la búsqueda de una reacción selectiva para productos derivados del glicerol.

Para el caso particular de los materiales de Cu, se consiguió la mineralización total del compuesto en un medio alcalino y los tres diferentes materiales (y solo en uno de los casos se obtuvo en medio neutro) en un tiempo menor a 120 min, el cual es aceptable para este tipo de proceso, además la cinética del mismo se monitoreo mediante espectroscopia de UV-Vis (y se comprobó que se apega al modelo de LH).

Se comprobó la presencia del hidrógeno generado foto catalíticamente, gracias al ensayo de la flama; prueba que nos permitió observar la emisión típica del hidrógeno después de la emisión energética propiciada por una transición electrónica. Adicionalmente empleando las herramientas de química analítica (estequiometria) se determinó la máxima producción de hidrógeno posible, si se consigue una mineralización completa de la molécula de sacrificio (como fue el caso de los materiales de Cu-SBA-15).

CAPITULO 7

Referencias Bibliográficas

- [1] Ram B. Gupta, "Hydrogen Fuel Production, Transport, and Storage", CRC Press Taylor & Francis Group, Estados Unidos de América, 2009, págs. 4 – 12.
- [2] Fierro Julieta y Herrera Miguel Ángel, "La Familia del Sol", Fondo de Cultura Económica, México, 1999, págs. 80 – 84.
- [3] Justí Eduard W., "Hidrógeno Solar, Energía para el futuro", Marcombo Boixareu Editores, Barcelona España, 1985, págs. 278 – 283.
- [4] Aguer Hortal M., Miranda Barreras A. L., "El hidrógeno, Fundamento de un futuro equilibrado", Ediciones Díaz de Santos S. A., España 2005, págs. 3 – 12, 76 – 85.
- [5] Momirlan M., Veziroglu N. T., "The propierties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet", International Journal of Hydrogen Energy 30, 2005, 795 – 802.
- [6] Basile Angelo, Iulianelli Adolfo, "Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution", Woodhead Publishing Series in Energy: Number 63 of Elsevier, United Kingdom, 2014, 3 – 11.
- [7] Hordeski Michael F., "Alternative Fuels The Future of Hydrogen", The Fairmont Press Inc., United States of America, 2006, 11 – 23.
- [8] <http://blitzhive.com/Biologia-y-Ecologia/index.php/Hidrogenera>
- [9] Sperling Daniel, Cannon James S., "The Hydrogen Energy Transition: Moving Toward the Post Petroleum Age in Transportation", Elsevier Academic Press, United States of America, 2004, 59 – 79.
- [10] Bignozzi Carlo Alberto, "Photocatalysis", Springer Verlag, Alemania, 2011.
- [11] Torres Robles R., Castro Arellano J. J., "Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo", Editorial Alfaomega IPN, México, 2002, 10 – 28.

- [12] Vian A., "Introducción a la Química Industrial", Editorial Reverte, Barcelona España, 1998.
- [13] Abelló Linde, "Gases Técnicos en la Industria Química", The Linde Group, Barcelona España, 2017.
<http://www.abellolinde.es/es/index.html>
- [14] Pletcher D., Walsh F. C., "Industrial Electrochemistry", Blackie Academic & Professional, London United Kingdom, 1993.
- [15] Castaños García Enrique, "Procesos Electrolíticos y Leyes de Faraday", Blog Lidia con la Química, Universidad de Burgos España, 2016.
<https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/electrolisis>
- [16] Gámez Franco Daniel, "El Hidrógeno y sus Aplicaciones Energéticas", Instituto INS La Ferrería; Tecnología Física, Química y Ciencias para el mundo Contemporáneo; Barcelona España, 2010, 56 – 66.
<https://es.scribd.com/doc/112231477/El-hidrogeno-y-sus-aplicaciones-energeticas>
- [17] Pagliaro M., Rossi M., "The Future of Glycerol", RSC Green Chemistry, London United Kingdom, 2010, Chapter 2; 29 – 44.
- [18] Contreras J. L., Salmones J., Colín Luna J. A., Nuño L., Quintana B., Córdova I., Zeifert B., Tapia C., Fuentes G. A., "Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (review)", International Journal of Hydrogen Energy Number 39, 2014, 18835 – 18853.
- [19] Skaf Dorothy W., Natrin Nicholas G., Brodwater Kevin C., Bongo Christopher R., "Comparison of Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol and Crude Glycerol Obtained from Biodiesel Processing", Catal Lett (2012) 142:1175–1179, doi 10.1007/s10562-012-0886-1
- [20] Jeremy Rifkin, "La economía del hidrógeno", Ediciones Paidós Ibérica, España, 2002.
- [21] Kumar Sushant, "Clean Hydrogen Production Methods", Springer Briefs in Energy, Suiza, 2015.

- [22] Chen Xiaobo, Shen Shaohua, Guo Liejin y Mao Samuel S., Semiconductor- based Photocatalytic Hydrogen Generation Fuels The Future of Hydrogen, Chem. Rev. 2010, No. 110, 6503 – 6570.
- [23] Borges M. E., Sierra M., Cuevas E., García R. D., Esparza P., “Photocatalysis with solar Energy: Sunlight - responsive photocatalyst based on TiO_2 loaded on a natural material for wastewater treatment”. Journal of Solar Energy 135, 2016: 527 – 535.
- [24] De Lasa H., Serrano B., Salaices M., “Photocatalytic Reaction Engineering”, Springer Science-Business Media, LLC, United States of América, 2010: 10 – 50.
- [25] Gnaser H., Huber B., Ziegler C., “Nanocrystalline TiO_2 for Photocatalysis”, Encyclopedia of Nanotechnology, Volume Num. 6, 2004: 505 – 535.
- [26] Oros-Ruiz S., Zanella Rodolfo, López Rosendo, Hernández-Gordillo A., Gómez Ricardo, “Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO_2 prepared by deposition-precipitation with urea”, Journal of Hazardous Materials 263P (2013) 2– 10.
- [27] Sogaard Erik G., Chemistry of Advance Environmental Purification Processes of Water, (Elsevier Ed., Polonia, 2014).
- [28] Umar Ibrahim Gaya, “Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids”, Springer Academic Science, Países Bajos, 2014.
- [29] Hernández Gordillo A., Mendoza Damián G., Gómez Ricardo “Blue-photodecomposition of hydrazine in aqueous solution for H_2 production by using CdS photocatalyst”, Journal Chemical Technology and Biotechnology 2016, No. 91: 2179 – 2184.
- [30] Guerrero Araque D., Ramirez Ortega D., Acevedo Peña P., Tzompantzi F., Calderón Héctor A., Gómez Ricardo, “Interfacial charge – transfer process across $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ heterojunction and its impact on photocatalytic activity”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry No. 335, 2017: 276 – 286.
- [31] Kudo Akihiko, Miseki Yugo “Heterogeneous photocatalysis materials for water splitting”, Journal The Royal Society of Chemistry, Chemical Reviews, 2009, No. 38, 253 – 278.

- [32] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production", Renewable and Sustainable Energy Reviews No. 11, 2007, 401 – 425.
- [33] Dengwei Jing, Liejin Guo, Liang Zhao, Ximin Zhang, Huan Liu, Mingtao Li, Shaohua Shen, Guanjie Liu, Xiaowei Hu, Xianghui Zhang, Kai Zhang, Lijin Ma, Penghui Guo, "Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration", International Journal of Hydrogen Energy, No. 35, 2010, pp 7087 – 7097.
- [34] Kazuya Nakata, Fujishima Akira, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13, 2012, 169 – 189.
- [35] Saucedo Lucero J. O., Arriaga S. "Study of ZnO – photocatalyst deactivation during continuous degradation of n-hexane vapors", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 312, 2015: 28 – 33.
- [36] Deshmane Vishwanath G., Abrokwhah Richard Y., Kuila Debasish "Synthesis of stable Cu-MCM-41 nanocatalysts for H₂ production with high selectivity via steam reforming of methanol", International Journal of Hydrogen Energy 40, 2015: 10439 – 10452.
- [37] Fujishima Akira, Rao Tata N., Tryk Donald A., "Titanium dioxide photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 2000, 1-21.
- [38] Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M., "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films", Nature Journal, Scientific Reports, 4: 4043, 2014, 1 – 8. DOI: 10.1038/srep04043
- [39] Espinoza Tapia J. C., Sánchez Rosas T. J., Hernández Pérez I., Olvera Neria Ó., López Medina R., González Reyes L., "Influencia del Método de Síntesis Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas del TiO₂", Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, Año 2015, 453 – 463. ISSN No. 2448-6663.
- [40] Lara Hernández M., Espinoza Tapia J. C., Hernández Pérez I., Hernández López R. T., May Lozano M., Martínez Jiménez A., "Comportamiento Fotocatalítico de

Películas Delgadas de Dióxido de Titanio”, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, Año 2015, 166 – 173. ISSN No. 2448-6663.

[41] Zhe Chuan Feng, “Handbook of Zinc Oxide and Related Materials, Devices and Nano-Engineering”, CRC Press Taylor & Francis Group, United States of America, 2013, First Edition.

[42] Pérez Taborda J. A., Gallego J. L., Wilson Stiven R., Riascos Landázuri H., “Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)”, Scientia et. Technica Año XIV, No 39, Septiembre de 2008, 416 – 421. ISSN No. 0122-1701.

[43] Gaurav Modi, “Zinc oxide tetrapod: a morphology with multifunctional applications”, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, No. 6, 2015, 033002 (8 pp); doi: 10.1088/2043-6262/6/3/033002

[44] Pal U., Garcia Serrano J., Santiago P., Xiong Gang, Ucer K. B., Williams R. T., “Synthesis and optical proprieties of ZnO nanostructures with different morphologies”, Optical Materials No. 29, 2006, 65 – 69.

[45] Roduner Emil, “Nanoscopic Materials: Size Dependent Phenomena”, The Royal Society of Chemical, First Edition, United Kingdom, 2006.

[46] Ashrafia A., Jagadish C., “Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases”, Journal of Applied Physics No. 102, 071101 (12 pp), 2007 doi: 10.1063/1.2787957

[47] Morkoç Hadis, Özgür Ümit, “Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany, 2009.

[48] Greenwood N. N., Earnshaw A., “Chemistry of the Elements”, Editorial Butterwood – Heinemann, Second Edition, Great Britain U. K., 1997 (pp. 1173 – 1175). ISBN 0 7506 3365 4

[49] Cotton F., Wikilson G., Murillo C., Bochmann M., “Advanced inorganic chemistry”, Editorial John Wiley & Sons, Sixth Edition, Canada, 1999 (pp. 854 – 861).

[50] Heping Li, Zhen Su, Sanyuan Hu, Youwei Yan, “Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily

recycled visible-light photocatalyst”, Applied Catalysis B: Environmental No. 207 (2017) 134 – 142.

[51] Valmoria Moreno J. L., Bustria Padama A. A., Kasai Hideaki, “A density functional theory-based study on the dissociation of NO on a CuO (110) surface”, The Journal of The Royal Society of Chemistry, CrystEngComm, No. 16, 2014, 2260 – 2265. doi: 10.1039/c3ce42103a

[52] Aslani Alireza, “Controlling the morphology and size of CuO nanostructures with synthesis by solvo/hydrothermal method without any additives”, Physica B No. 406 (2011) 150 – 154.

[53] Zeheng Yang, Jun Xu, Weixin Zhang, Anping Liu, Shupeit Tang, “Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route”, Journal of Solid State Chemistry No. 180, (2007) 1390 – 1396.

[54] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, Shihe Yang, “CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications”, Progress in Materials Science, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>

[55] Hernández Ramírez A., Medina Ramírez I., “Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization and Environmental Applications”, Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 54 – 59. doi: 10.1007/978-3-319-10999-2_1

[56] Noll Kenneth E, Gounaris Vassilios, Wain-Sun H, “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”. LEWIS PUBLISHERS, INC. USA First Edition: 1992, pp 21 – 44.

[57] Webb Paul A, Orr Clyde, “Analytical Methods in Fine Particle Technology”, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA First Edition: 1997, 53 – 91.

[58] Zhao D., Feng J., Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica”, Science 279 (1998) 548 – 552.

[59] Hoffman F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., “Sílica – Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials”, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 3216 – 3251.

- [60] Montiel Palacios E., Medina Mendoza A. K., Sampieri A., Ángeles Chávez C., Hernández Pérez I., Suarez Parra R., "Photo-catalysis of phenol derivatives with Fe₂O₃ nanoparticles dispersed on SBA-15", J. of Ceramic Process. Res. 10 (4), 548-552, 2009.
- [61] Ruixia Liu, Yoshida Hiroshi, Shin-ichiro Fujita, Masahiko Arai, "Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO₂ catalysts" Applied Catalysis B: Environmental, Volume 144, January 2014, Pages 41 – 45.
- [62] Mikołajczyk Katarzyna, Stelmachowski Marek, Gmurek Marta, Zaleska Adriana, Diak Magdalena, "Photocatalytic hydrogen production from glycerol - preliminary study using Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ as catalysts", Proceedings of ECOpole, 2015;9(1) doi 10.2429/proc.2015.9(1)014
- [63] Prati Laura, Spontoni Paolo, Gaiassi Aureliano, "From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol", Topics in Catalysis, Springer Science, 2009, No. 52, pp. 288 – 296. doi: 10.1007/s11244-008-9165-1
- [64] Jiang Xiaoliang, Fu Xianliang, Zhang Li, Meng Sugang, Chen Shifu, "Photocatalytic reforming of glycerol for H₂ evolution on Pt/TiO₂: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route", Journal of Materials Chemistry A, 2015, No. 2271.
- [65] Shin-ichiro Fujita, Hiroki Kawamori, Daisuke Honda, Hiroshi Yoshida, Masahiko Arai, "Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2016, No. 181, pp. 818 – 824.
- [66] Chong Ruifeng, Li Jun, Zhou Xin, Ma Yi, Yang Jingxiu, Huang Lei, Han Hongxian, Zhang Fuxiang, Li Can, "Selective photocatalytic conversion of glycerol to hydroxyacetaldehyde in aqueous solution on facet tuned TiO₂ – based catalysts", Chemical Communication, 2014, No. 165. doi: 10.1039/c3cc46515b
- [67] Jedsukontorn T., Meeyoo V., Saito N., Hunsom M., "Effect of electron acceptors H₂O₂ and O₂ on the generated reactive oxygen species ¹O₂ and OH• in TiO₂-catalyzed photocatalytic oxidation of glycerol"; Chinese Journal of Catalysis No. 37 (2016) pp. 1975 – 1981.
- [68] Flint E., "Principios de Cristalografía", Editorial Paz Moscú, URSS, Primera Edición 1965, pp. 15 – 28.

- [69] Cruz Gandarilla F., Cabañas Moreno G., Ortega Avilés M., “Aplicaciones de la Difracción de Rayos – X a Materiales Policristalinos”, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., Laboratorio de Texturas ESFM – IPN, 2015. ISBN 970-9888-00-5
- [70] Guinebretière René (2007), “X – ray Diffraction by Polycrystalline”, Wiley – ISTE Ltd First Edition Great Britain: 52 – 94.
- [71] Chávez Carvayar José Álvaro, Tejeda Cruz Adriana, “Difracción de Rayos X”, Curso de la XII Escuela en Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2014 (Instituto de Investigación de Materiales – UNAM).
- [72] Noll Kenneth E, Gounaris Vassilios, Wain-Sun H, “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”. LEWIS PUBLISHERS, INC. USA First Edition: 1992, pp 21 – 44.
- [73] Webb Paul A, Orr Clyde, “Analytical Methods in Fine Particle Technology”, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA First Edition: 1997, 53 – 91.
- [74] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Llewellyn P., Maurin G., “Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications”, Academic Press Edition, Poland, Second Edition, 2014, pp. 2 – 23.
- [75] Brunauer Stephen, Emmett P. H., Teller Edward, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University, Feb 1938 Vol. 60, pp. 309 – 318.
- [76] Barrett Elliott P., Joyner Leslie G., Halenda Paul, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", Contribution from the Multiple Fellowship of Baugh and Sons Company, Mellon Institute, Vol. 73, Jan. 1951 373 - 380.
- [77] Willard Hobart H., Merrit Lynne L. Jr., Dean John A., (1981), “Métodos Instrumentales de Análisis”, Compañía Editorial Continental, S. A. México cuarta impresión.
- [78] Skoog Douglas A., James Holler F., Crouch Stanley R., “Principios de análisis instrumental”, Cengage Learning Editores, Sexta Edición, México, 2008, pp. 335 – 589.

- [79] López Rosendo, Gómez Ricardo, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study", Journal Sol – Gel Science and Technology, No. 61, 2012, pp. 1 – 7
doi 10.1007/s10971-011-2582-9
- [80] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal, "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer" PerkinElmer, Inc. Manual of Operation Spectrometer, United States of America, 2012, pp. 1 – 4.
- [81] Rouessac Francis, Rouessac Annick, "Análisis Químico, Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas", Mc Graw Hill Interamericana, Primera Edición, España, 2003, pp. 137 – 197. ISBN: 84-481-3785-X
- [82] Jiménez Sandoval S., Escobar Alarcón L., Camacho López M. A., "Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la caracterización de Materiales", Innovación Editorial Lagares México, Primera Edición, México 2011, pp. 15 – 37. ISBN: 978-607-410-159-1
- [83] Nakamoto Kazuo, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. Publication, Canada, Sixth Edition, 2009, pp. 15 – 79.
ISBN 978-0-471-74339-2
- [84] Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press Editorial, Third Edition, United States of America, 1990, pp. 1 – 99. ISBN: 9780121825546
- [85] Sorrivas de Lozano V., Yañez M. J., Morales A., "Principios y práctica de la microscopía electrónica", Bahía Blanca, 2014 E-book, ISBN: 978-987-43-4752-7.
- [86] JEOL LTD, Company "Principles of MEB + EDS", JEOL LTD Company 2002, Akishima Tokyo Japan.
- [87] Weirich Thomas E., Lábar János L., Zou Xiaodong, "Electron Crystallography, Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials", Nato Science Series, Netherlands, 2004.
- [88] Cherns David, "Evaluation of Advanced Semiconductor Materials by Electron Microscopy" NATO ASI series. Series B, Physics, Vol. 203, 1988, pp. 217 – 232.

doi: 10.1001/13: 978-1-4613-0527-9

- [89] Dorantes Rosales H. J., “Microscopia electrónica de transmisión”, Apuntes curso (8vo sem.) Departamento de Ingeniería Metalúrgica (ESIQIE – IPN), 2010, pp. 11 – 57.
- [90] Smith J. M., “Ingeniería de la Cinética Química”, Compañía Editorial Continental S. A. de C. V., México 6ta Edición, 1991, pp. 23 – 47.
- [91] Ramírez López R., Hernández Pérez I., “Diseño de reactores homogéneos”, Cengage Learning Editores S. A. de C. V., México 1ra Edición, 2015, pp. 7 – 23.
- [92] Valadez Pelayo Patricio J., “Transferencia Radiativa aplicada a Reactores Fotocatalíticos”, Curso Departamento IHP (CBI) UAM – Iztapalapa, del 23 y 24 de Septiembre 2015.
- [93] Joel Schwanke A., Wittee Lopes C., Castellã Pergher S. B., “Synthesis of Mesoporous Material from Chrysotile – Derived Silica”, Materials Sciences and Applications, No. 4, 2013, pp. 68 – 72. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.48A009>
- [94] Minmin Gao, Liangliang Zhu, Wei Li Ong, Jing Wang, Ghim Wei Ho, “Structural design of TiO₂ – based photocatalyst for H₂ production and degradation applications”, Catalysis Science & Technology, Journal of The Royal Society of Chemistry No. 5, 2015, pp. 4703–4726. doi: 10.1039/c5cy00879d
- [95] Ramamoorthy M., Vanderbilt David, King-Smith R. D., “First – principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces”, Physical Review B, No. 49, 1994, pp. 16721 – 16727. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16721
- [96] Zhang Q., Zhang K., Daguo Xu, Yang G., Huang H., Fude Nie, Chenmin Liu, Yang S., “CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications”, Progress in Materials Science, Volume 60, 2014, pp. 208 – 337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
- [97] Aslani Alireza “Controlling the morphology and size of CuO nanostructures with synthesis solvo/hydrothermal method without any additives”, Physic B No. 406, 2011, pp. 150 – 154.
- [98] Impert F., Guerrero Y., García E., Rodríguez P., Uzcátegui A., Villarroel M., “Síntesis de SBA – 15 y su modificación mediante incorporación de 3-Mercaptopropil

Trimetoxisilano (MPTMS)” Faraute Ciencias y Tecnología Latindex, No. 4(2), 2009 pp. 28 – 36. ISSN 1698 - 7418

[99] Sazo V., López C. M., Goldwasser M. R., Feliu J., Pérez P., “Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AlSBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol”, Avances en Ciencias e Ingeniería, No. 3(3), 2012, pp. 1 – 10. ISSN: 0718-8706

[100] Thielemann Jörg P., Girgsdies Frank, Schlögl Robert, Hess Christian, “Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up”, Beilstein Journal of Nanotechnology, No. 2, 2011, pp. 110 – 118.

[101] Hwanga J. S., Chang J. S., Park S. E., Ikeue Keita, Masakazu Anpo, “High Performance Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O by TiSBA-15 Mesoporous Material”, Studies in Surface Science and Catalysis No. 153, 2004, pp. 299 – 302.

[102] Janotti Anderson, Van de Walle C. G., “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, Reports on Progress in Physics IOP Publishing No. 72, 2009, pp. 1 – 29. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501

[103] Sáenz Trevizo A., Amézaga Madrid P., Pizá Ruiz P., Antúnez Flores W., Miki Yoshida M., “Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods”, Materials Research, 2016, No. 19 Suppl. 1, pp. 33 – 38. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0612>

[104] Lu Qingshan, Wang Zhongying, Li Jiangong, Wang Peiyu, Xialei Ye, “Structure and Photoluminescent Properties of ZnO Encapsulated in Mesoporous Silica SBA-15 Fabricated by Two-Solvent Strategy”, Nanoscale Research Letters (2009) No. 4, pp. 646 – 654. doi: 10.1007/s11671-009-9294-x

[105] Valmoria Moreno J. L., Bustria Padama A. A., Hideaki Kasai, “A density functional theory-based study on the dissociation of NO on a CuO (110) surface”, CrystEngComm, No. 16, 2014, pp. 2260 – 2265.

[106] Karvan Oğuz, Atakül Hüsnü, “Investigation of CuO/mesoporous SBA – 15 sorbents for hot gas desulfurization”, Fuel Processing Technology Journal No. 89, 2008, pp. 908 – 915. www.elsevier.com/locate/fuproc

- [107] Wolkenstein T., "Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption", Library of Congress Cataloging-In-Publication Data, Moscow Russia, 1987, pp. 1 – 33. ISBN 0-306-11029-6
- [108] Azimov F., Markova I., Stefanova V., Sharipov Kh., "Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalysts", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, No. 47, Vol. 3, 2012, pp. 333 – 340.
- [109] Zhang Lijun, Goh Sheena, Hu Xun, Crawford Russell, Yua Aimin, "Removal of aqueous toxic Hg (II) by functionalized mesoporous silica materials", Journal Chemical Technology and Biotechnology No. 87, 2012, pp. 1473 – 1479. doi: 10.1002/jctb.3771
- [110] Cattaneo A. S., Ferrara C., Carlo Villa D., Angioni S., Milanese C., Capsoni D., Grandi S., Mustarelli P., Allodi V., Mariotto G., Brutti S., Quartarone E., "SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough physico-chemical characterization", Microporous and Mesoporous Materials No. 219, 2016, pp. 219 – 229.
- [111] Fan X., Li J., Zhao Z., Wei Y., Liu J., Duan A., Jiang G., "Dehydrogenation of propane over PtSn/SBA-15 catalysts: effect of the amount of metal loading and state", RSC Advances, Journal of The Royal Society of Chemistry, No. 5, 2015, pp. 28305 – 28315. doi: 10.1039/c5ra01480h
- [112] Ohsaka, T., "Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂." Journal of the Physical Society of Japan, 1980. 48(5): p. 1661 – 1668.
- [113] Zhaohua Luan, Estelle M. Maes, Paul A. W. van der Heide, Dongyuan Zhao, Roman S. Czernuszewicz, Larry Kevan, "Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15", Chemical Materials, Vol. 11, No. 12, 1999, pp. 3680-3686. doi: 10.1021/cm9905141
- [114] Luigi Stagi, Carlo Maria Carbonaro, Riccardo Corpino, Daniele Chiriu, Pier Carlo Ricci, "Light induced TiO₂ phase transformation: Correlation with luminescent surface defects", Physica Status Solidi B vol. 252, No. 1, pp. 124 – 129, 2015. doi: 10.1002/pssb.201400080

- [115] Alim Khan A., Fonoberov Vladimir A., Shamsa Manu, Balandin Alexander A., "Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals", Journal of Applied Physics No. 97, 2005, pp. 124313/1 – 124313/5. doi: 10.1063/1.1944222
- [116] Tang Yiwen, Zhou Han, Zhang Ke, Ding Jian, Fan T., Zhang Di, "Visible-light-active ZnO via oxygen vacancy manipulation for efficient formaldehyde photodegradation", Chemical Engineering Journal No. 262, 2015, pp. 260 – 267.
- [117] Xu J. F., Ji W., Shen Z. X., Li W. S., Tang S. H., Ye X. R., Jia D. Z., Xin X. Q., "Raman Spectra of CuO Nanocrystals", Journal of Raman Spectroscopy, No. 30, 1999, pp. 413 – 415.
- [118] Zhan Jiye, Chen Minghua, Xia Xinhui, "Controllable Synthesis of Copper Oxide/Carbon Core/Shell Nanowire Arrays and Their Application for Electrochemical Energy Storage", Nanomaterials, 2015, No. 5, pp. 1610 – 1619.
doi: 10.3390/nano5041610
- [119] Hagemam H., Bill H., Sadowski W., Walker E., François M., "Raman spectra of single crystal CuO", Solid State Communications, 1990, Vol. 73, No. 6, pp. 447 – 451.
- [120] Debbichi L., Marco de Lucas M. C., Pierson J. F., Krüger P., "Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy", The Journal of Physical Chemistry C, 2012, No. 116, pp. 10232 – 10237. doi: 10.1021/jp303096m
- [121] Liu Ying, Ren Feng, Shen Shaohua, Fu Yanming, Chen Chao, Liu Chang, Xing Zhuo, Liu Dan, Xiao Xiangheng, Wu Wei, Zheng Xudong, Liu Yichao, Jiang Changzhong, "Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell", Applied Physics Letters, No. 106, 2015, pp. 123901/1 – 123901/5. doi: 10.1063/1.4916224
- [122] Liudmil Antonov, "Tautomerism: Methods and Theories", Wiley-VCH Publisher, 1st Edition, Germany, 2014, pp. 5 – 19.
- [123] Heinz Helmut Perkampus, "UV-VIS Spectroscopy and Its Applications", Editorial Springer – Verlag, Berlin Germany, 1st Edition 1992, pp. 215 – 233.

- [124] Thomas O., Burgess C., "UV – Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater", Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry – Volume 27, Elsevier, Netherlands, First Edition, 2007, pp. 267 – 344.
- [125] Zúñiga J., Bastida A., Requena A., "Desenmascarando líneas espectrales de átomos hidrogenoides", Real Sociedad Española de Química, An. Quím. 2013, 109(3), pp. 213 – 217.
- [126] Requena Rodríguez A., Zúñiga Román J., "Espectroscopia", Pearson Prentice Hall, Madrid España, 1ra Edición, 2004, pp. 53 – 68.
- [127] Espinoza Tapia J. C., Hernández Pérez I., González Reyes L., May Lozano M., Domínguez Soria V. D., Olvera Neria O., "Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales"; Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química Año 2 Número 2, México CDMX pp. QM219 – QM230.
- [128] Wikiwand Cold cathode http://www.wikiwand.com/en/Cold_cathode#/Lamps
- [129] Maganti Lasya, Jash Madhuri, Nair Anju, Radhakrishnan T. P.; "Nanoparticle assembly following Langmuir–Hinshelwood kinetics on a Langmuir film and chain networks captured in LB films"; Phys.Chem.Chem.Phys., 2015, No. 17, 7386—7394.
- [130] Vasanth Kumar K., Porkodi K., Rocha F.; "Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study"; Catalysis Communications, 2008, No. 9, pp. 82–84.
- [131] Krishna R., Baur R.; "Onthe Langmuir–Hinshelwood formulation for zeolite catalysed reactions"; Chemical Engineering Science 60, 2005, pp. 1155 – 1166.
- [132] Moene R., Dekker P., Makkee M., Schoonman J., Moulijn J. A.; "Evaluation of Isothermal Chemical Vapor Infiltration with Langmuir – Hinshelwood Type Kinetics"; J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 1, January 1994, pp. 282 – 290.

ANEXOS

Productos de Investigación

8.1 Anexos 2015

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química No. 1
“Influencia del Método de Síntesis Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas del TiO_2 ”.

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química No. 1
“Comportamiento Fotocatalítico de Películas Delgadas de Dióxido de Titanio”.

Memorias XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2015
“Oxidación fotocatalítica del Negro Reactivo 5 (RB5) con semiconductores de titania”.

8.2 Anexos 2016

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química No. 2
“Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales”.

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química No. 2
“Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO_2 ”.

Memorias XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2016
“Fotodegradación de los colorantes textiles RB-5 y RL-6 empleando semiconductores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ”.

XXV International Materials Research Congress
“Photocatalytic reduction of glycerol using TiO_2 semiconductor incorporated into SBA-15”.

8.3 Anexos 2017

Journal of Saudi Chemical Society (2017) No. 21, pp. 238 – 244

“Self-organization of nickel nanoparticles dispersed in acetone: From separate nanoparticles to three-dimensional superstructures”.

Memorias XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2017

“Desarrollo de una fuente luminiscente para aplicaciones fotocatalíticas”.

Memorias XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2017

“Degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol mediante ZnS-TiO₂”.

XXVI International Materials Research Congress

”Titanium photocatalysts supported in a mesostructured material for the synthesis of hydrogen”.

Influencia del Método de Síntesis Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas del TiO₂

Espinoza Tapia Julio César¹, Sánchez Rosas Teresa de Jesús², Hernández Pérez Isaías¹,
Olvera Neria Óscar¹, López Medina Ricardo¹, González Reyes Leonardo¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

² Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

julio_espinoza294@hotmail.com

Fecha de aceptación: 5 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de las distintas técnicas de síntesis del dióxido de titanio (TiO₂) principalmente en su fase anatasa, la cual es de interés experimental por sus propiedades fotocatalíticas. Se emplearon para la síntesis de TiO₂ los métodos Sol-Gel (procedimiento tradicional o común), la síntesis Sonoquímica (efectuado con dos equipos distintos) para obtener el material en forma de polvos, así como el método de Rocío Piroclítico Ultrasónico para la formación de películas delgadas de TiO₂. La comparación entre las distintas técnicas se basó en el tiempo de síntesis, el porcentaje de formación de la fase deseada y la facilidad del procedimiento de fabricación del material. A las muestras sintetizadas se les efectuaron pruebas de caracterización estructural mediante espectroscopia UV-Vis, FTIR, Fluorescencia y por DRX. El método de síntesis determina las fases presentes del TiO₂, así como la forma física (película delgada o polvos).

Palabras clave: TiO₂, anatasa, sonoquímica, sol-gel, síntesis, fotocatalizador.

ABSTRACT

In this work, the influence of different synthesis techniques of titanium dioxide (TiO₂) mainly in the anatase phase is studied, which is of experimental interest in their photocatalytic properties. For the TiO₂ synthesis, the following methods were used: Sol-Gel (traditional or common procedure), the Sonochemistry synthesis (made with two different equipments) for obtaining the material in powder form, and the Ultrasonic Pyrolytic Spray method for the formation of TiO₂ thin film. The comparisons between the different techniques are based on the synthesis time, the percentage of formation of the desired phase and the ease of the manufacturing process of the material. Synthesized samples were structurally characterization using UV-Vis, FTIR, and fluorescence spectroscopy, as well as XRD. Finally, the presence of anatase and rutile phase was observed in the synthesized samples. The synthesis method determines the present phases of TiO₂, as well as its physical form (thin film or powder).

Key words: TiO₂, anatase, sonochemistry, sol-gel, synthesis, photocatalyst.

CAT 1519

Comportamiento Fotocatalítico de Películas Delgadas de Dióxido de Titanio

Lara Hernández Minerva^{1,2}, Espinoza Tapia Julio César¹, Hernández Pérez Isaías¹,
Hernández López Roberto Tito², May Lozano Marcos¹, Martínez Jiménez Anatolio¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

²Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

ihp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio por el método de rocío pirolítico ultrasónico, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito, las cuales se emplearon en la reacción de degradación fotocatalítica del colorante textil azo azul lanasol. A los materiales sintetizados se les evaluaron sus propiedades estructurales, texturales y ópticas, mediante DRX, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis. La reacción de fotodegradación se llevó a cabo en un reactor por lotes equipado con: camisa de enfriamiento, agitación magnética y lámpara de 10 W en un medio ácido. La variación en la concentración del colorante fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis ($\lambda = 190 - 900 \text{ nm}$); el desempeño fotocatalítico de las películas delgadas fue comparado con el de TiO_2 (Aldrich) en polvo.

Palabras clave: película delgada, fotocatalisis, TiO_2 , rocío pirolítico.

ABSTRACT

In this work titanium dioxide thin films were synthesized by ultrasound-spray pyrolysis method at different temperatures and times of deposition, these samples were employed in the photocatalytic degradation of blue lanasol textile azo-dye. The structural, textural, and optical properties of all synthesized materials were measured by XRD, scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. The photodegradation reaction was carried out in acidic media into a glass batch reactor, equipped with water surrounding jacket, magnetic stirrer and 10 W lamp. The change in concentration was monitored by UV-Vis spectroscopy ($\lambda = 190 - 900 \text{ nm}$); the photocatalytic performance of thin films was compared with a powder TiO_2 sample (Aldrich).

Key words: thin film, photocatalysis, TiO_2 , spray pyrolysis.

Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
5 al 8 de Mayo de 2015, Cancún, Quintana Roo, México

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NEGRO REACTIVO 5 (RB5) CON SEMICONDUCTORES DE TITANIA

Julio César Espinoza Tapia ^a, Isaías Hernández Pérez ^a, José Antonio Colín Luna ^b, Oscar Olvera Neria ^a,
Carlos Rogelio Tapia Medina ^b, Leonardo González Reyes ^a, Jesús Salvador Meza Espinoza ^c

^a Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, San Pablo No 180, Azcapotzalco
Distrito Federal, C. P. 02200, México.

^b Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, San Pablo No 180, Azcapotzalco
Distrito Federal, C. P. 02200, México.

^c Departamento de Metalurgia y Materiales, ESIQIE – IPN, Instituto Politécnico Nacional S/N, Lindavista
Gustavo A. Madero, Distrito Federal, C. P. 07738, México.

Resumen

En este trabajo se empleó fotocatálisis heterogénea para la degradación del colorante textil Negro Reactivo 5 (RB5) en una solución acuosa. Se utilizó TiO₂ comercial (Degussa P-25) y TiO₂ sintetizado (sonoquímicamente), los cuales se incorporaron en un material mesoporoso tipo SBA-15. Los materiales fueron caracterizados correspondientes por DRX, espectrofotometría UV-Vis de reflectancia difusa. Las reacciones se efectuaron en un reactor por lotes, con una lámpara UV ($\lambda = 365$ nm), en medio ácido y temperatura ambiente. La cinética de la reacción se siguió mediante la absorbancia de las muestras en tres diferentes longitudes de onda característicos del espectro UV-Vis del RB5. Los resultados muestran que a los 309 nm se ubica a los grupos azo de la molécula, el catalizador con TiO₂ incorporado a la SBA-15 presenta una mayor actividad que el TiO₂ comercial o el sintetizado por métodos sonoquímicos.

Introducción

Hoy en día los contaminantes emitidos por la industria textil tienen un gran impacto en el medio ambiente, en especial los colorantes azoicos, los cuales tienen elevada estabilidad química, fotoquímica y biológica, por lo que no pueden ser eliminados mediante procesos convencionales tales como la adsorción, floculación y procesos de lodos activados [1]. A la fecha este tipo de procesos resultan ineficientes por que generan otro tipo de contaminantes, entre los cuales se encuentran diferentes tipos de aminas, de mayor toxicidad para los seres vivos y que en algunos casos pueden llegar a ser cancerígenas [2].

El colorante negro reactivo 5 o RB5 es un ejemplo característico de este tipo de contaminantes, debido a que se caracteriza por tener dos grupos azo ($-N=N-$) y dos grupos vinilsulfona ($R-SO_2-Ar$) en su molécula. La Figura 1 muestra la estructura del RB5 [3]. De acuerdo a la literatura de esta molécula, es compleja y por lo tanto difícil de descomponer por procesos físico-químicos, por lo que su eliminación representa un reto desde el punto de vista científico y tecnológico.

Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales

Espinoza Tapia Julio César^{1-2*}, Hernández Pérez Isaías¹, González Reyes Leonardo¹,
May Lozano Marcos¹, Domínguez Soria Víctor Daniel¹, Olvera Neria Oscar¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: julioespinoza294@gmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

5/Agosto/2016

Palabras clave

Reflectancia, Transmitancia,
Absorbancia

Keywords

Reflectance, Transmittance,
Absorbance

RESUMEN

En el presente trabajo se hace énfasis en las diferentes propiedades que un material presenta al interactuar con la luz, los fenómenos que ocurren cuando la luz entra en contacto con la superficie de un sólido (reflexión, difracción, transmisión, absorbancia, etc.). Además de las implicaciones que estas interacciones representan, es decir las leyes matemáticas que rigen estos fenómenos (interpretación de las propiedades ópticas en términos del modelo de bandas de energía de los distintos materiales); también se mencionan las aplicaciones que estas propiedades ópticas de los materiales tienen en diferentes técnicas espectroscópicas (El Infrarrojo, Ultravioleta-Visible, Fotoluminiscencia, etc.).

ABSTRACT

In this work the emphasis is on the different properties that are presented in a material to interact with light, the phenomena that occur when light comes into contact with the surface of a solid (reflection, diffraction, transmission, absorbance, etc.). In addition to the implications that these interactions represent, i.e. mathematical laws governing these phenomena (interpretation of the optical properties of the model in terms of energy bands of different materials); we also take into account the applications of these optical properties of different materials over different spectroscopic techniques (The Infrared, Ultraviolet-Visible, Photoluminescence, etc.).

Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO_2

May Lozano Marcos^{1*}, López Medina Ricardo¹, Rojas García Elizabeth¹, Espinoza Tapia Julio César¹,
Hernández Romero Oscar Uriel², Martínez Delgadillo Sergio¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología. Av. Emiliano Zapata S/N. Colonia el Tráfico, Estado de México, C.P. 50400, México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:

4/Junio/2016

Aceptado:

26/Julio/2016

Palabras clave

TiO_2 , ultrasonido, MEB

Keywords

TiO_2 , ultrasound, SEM

RESUMEN

El estudio pretende modificar las propiedades estructurales de la titania. Se prepararon materiales de TiO_2 mediante el método sol-gel y los materiales fueron sintetizados con y sin ultrasonido. El ultrasonido se utilizó antes y después de la formación del gel. Con el ultrasonido se obtuvo mayor formación de incisiones y menor tamaño de partícula. El estudio de las diferencias se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

ABSTRACT

The study aims to modify the structural properties of titania. TiO_2 materials were prepared by the sol-gel method and the materials were synthesized with and without ultrasound. Ultrasound was used before and after the gelation. With ultrasound, increased formation of incisions and smaller particle size were obtained. The study of differences was performed by scanning electron microscopy (SEM).

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

FOTODEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES TEXTILES RB-5 Y RL-6 EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Berenice Victoria DÍmas ^a, Julio César Espinoza Tapia ^a, Manuel Medina Mendoza^a, Ricardo Luna Paz ^a,
Román Ramírez López ^b, Raúl Suárez Parra ^c, Leonardo González Reyes ^a, Isaias Hernández Pérez ^{a*}

^aDepartamento de Ciencias Básicas, UAM- Azcapotzalco, Av. San Pablo No 180, C. P. 02200, Ciudad de México, México.

^bDepartamento de Ciencias Básicas, ESIQIE – IPN, Av. IPN-UPALM Edif. 6, C. P. 07738, Ciudad de México, México.

^c Departamento de Materiales solares, Instituto de Energías Renovables, UNAM, CP 62580, Temixco-Morelos México.

*ihp@correo.azc.uam.mx; julio_espinoza294@hotmail.com

Resumen

En el presente trabajo se estudió la fotodegradación de los colorantes Negro Reactivo No 5 (RB-5) y Rojo Lanazol No 6 (RL-6) empleando semiconductores de TiO_2 modificados con 5, 10 y 20 % peso de Fe_2O_3 . Los materiales empleados fueron obtenidos mediante el método de síntesis ultrasónica. La determinación de sus propiedades estructurales, texturales y ópticas se llevó a cabo mediante DRX de polvos, Fisisorción de N_2 , Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (SEMAR), espectrofotometrías FTIR y UV-Vis, esta última en el modo de reflectancia difusa. Los estudios de fotoactividad se llevaron a cabo en un reactor intermitente equipado con camisa de enfriamiento, agitación magnética, lámparas UV o Vis., a temperatura y presión atmosféricas. La profundidad en la degradación fue monitoreada mediante análisis UV-vis y carbono orgánico total. Se encontró, que todos los materiales modificados con Fe_2O_3 presentaron una fotodegradación mayor al 95 % bajo irradiación visible.

Introducción

La industria textil genera una gran cantidad de desechos contaminantes a los diferentes cuerpos de agua (ríos, lagos, mares y océanos), particularmente los colorantes tipo azo además de proporcionar el color a las telas, presentan estructuras complejas con gran estabilidad fotoquímica, química y biológica, haciendo que el color de las prendas confeccionadas sea perdurable, aún después de ser sometidas al lavado con cloro y secado a la intemperie (radiación solar) durante un buen número de ciclos. Estas mismas propiedades hacen, que las aguas de desecho empleadas durante el proceso de tinción representen un gran riesgo no sólo para el medio ambiente, sino también para todos los seres vivos, ya que como se sabe estos colorantes azo presentan elevada toxicidad, no sólo por los volúmenes que se emiten, sino por la complejidad estructural de la misma molécula, lo cual tiene como consecuencia el desarrollo de nuevos procedimientos para su eliminación, ya que estos compuestos no pueden ser tratados mediante los procesos convencionales [1].

Hoy en día este tipo de procesos son ineficientes para la eliminación de colorantes azoicos, esto porque generan otro tipo de contaminantes, entre los cuales se encuentran diferentes tipos de aminas, que son de igual o mayor toxicidad que los compuestos de partida [2]. Los colorantes RB-5 y RL-6 son un ejemplo característico de este tipo de contaminantes, debido a que se caracteriza por tener grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$) y vinilsulfona ($\text{R-SO}_2\text{-Ar}$) en su molécula, que presenta una elevada resistencia a los agentes químicos y biológicos. Las Figuras 1a y 1b muestran la estructura del RB-5 [3] y RL-6 [4,5], que de acuerdo a lo anteriormente escrito, presentan una alta estabilidad debido a su complejidad estructural que le confieren tanto los grupos azo, aromáticos y nafténicos, haciendo difícil su descomposición natural o mediante procesos físico-químicos, esto representa un reto desde el punto de vista científico y tecnológico.



PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF GLYCEROL USING TiO₂ SEMICONDUCTOR INCORPORATED INTO SBA-15

Julio César Espinoza Tapia¹, Isaias Hernández Pérez², José Antonio Colín Luna¹, Teresa de Jesús Sánchez Rosas¹, Leonardo González Reyes¹, Lucía Díaz Barriga Arceo², Vicente Garibay Febles³

1 Departamento de CBI, UAM – A, San Pablo No 180, Azcapotzalco Ciudad de México, C. P. 02200

2 Departamento de Metalurgia, ESIQIE – IPN, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738

3 Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Ciudad de México, C. P. 07730

In the present world it has sought to have new energy sources, because of the problems of using fossil fuels in addition to environmental impact they represent. Excessive use of fossil fuels has damaged the planet and today require new technological developments to provide us with the necessary energy and are not harmful. The use hydrogen is an excellent alternative because it produces more energy than gasoline, in addition to not generate CO₂ in the burning, but its use is restricted due to expensive production method. The latest technologies used in a great alternative, especially using photocatalytic processes.

In this paper TiO₂ photocatalysts worked incorporated into a mesoporous structure SBA-15 reduction glycerol solution were used. These materials characterization tests were performed XRD, N₂ physisorption, RD-UV-Vis, FTIR and SEM; its photocatalytic capacity than was found thanks to the characteristic structure of SBA-15 remained and the formation of anatase phase TiO₂ was obtained. The photocatalytic evaluations were carried out in a batch reactor with a luminescent source UV $\lambda = 360$ nm and 10 W, the reaction was maintained at constant stirring and with an initial concentration of 20 wt% glycerol in water, results obtained confirm that this is a process that is useful for obtaining hydrogen.

Keywords: TiO₂-SBA-15, Photocatalysis, Glycerol

Presenting author's email: julio_espinoza294@hotmail.com



King Saud University
Journal of Saudi Chemical Society

www.ksu.edu.sa
www.sciencedirect.com



ORIGINAL ARTICLE

Self-organization of nickel nanoparticles dispersed in acetone: From separate nanoparticles to three-dimensional superstructures



I. Hernández-Pérez^a, L. Díaz Barriga-Arceo^b, V. Garibay Febles^c,
R. Suárez-Parra^d, R. Luna Paz^a, Patricia Santiago^e, Luis Rendón^e,
José Acosta Jara^f, J.C. Espinoza Tapia^a, L. González-Reyes^{a,*}

^a Universidad Autónoma Metropolitana-A, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Sn. Pablo No. 180, México 02200, D.F., Mexico

^b Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, ESIQIE-UPALM, México, D.F. 07738, Mexico

^c Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, México, D.F. C.P. 07730, Mexico

^d Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos 62580, Mexico

^e Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. México, Mexico

^f Universidad ESAN, Alonso de Molina 1652 Monterrico, Surco, Lima, Peru

Received 30 May 2016; revised 2 September 2016; accepted 5 September 2016

Available online 14 September 2016

KEYWORDS

Self-organization;
Nickel nanoparticles;
Three-dimensional super-
structures;
Sonochemistry

Abstract Sonochemical synthesis of monodisperse nickel nanoparticles (Ni-NPs) by reduction of Ni acetylacetonate in the presence of polyvinylpyrrolidone stabilizer is reported. The Ni-NPs size is readily controlled to 5 nanometer diameter with a standard deviation of less than 5%. The as-prepared Ni-NPs sample was dispersed in acetone, for 4 weeks. For structural analysis was not applied to a magnetic field or heat treatment as key methods to direct the assembly. The transition from separate Ni-NPs into self-organization of three dimensions (3D) superstructures was studied by electron microscopy. Experimental analysis suggests that the translation and rotation movement of the Ni-NPs are governed by magnetic frustration which promotes the formation of different geometric arrangements in two dimensions (2D). The formation of 3D superstructures is confirmed from scanning electron microscopy revealing a layered domain that consists of staking of several

* Corresponding author.

E-mail address: lgr@correo.azc.uam.mx (L. González-Reyes).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2016.09.001>

1319-6103 © 2016 King Saud University. Production and hosting by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Memorias del XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
9 al 12 de Mayo de 2017, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México

DESARROLLO DE UNA FUENTE LUMINISCENTE PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

Gwendolyn Rosa Cuautle-Martínez ^a, José Antonio Colín-Luna ^a, Marcos May-Lozano ^b,
Enrique Barrera-Calva ^c, José Salvador Meza-Espinoza ^d, Julio César Espinoza-Tapia * ^{a-b}

^a Departamento de Energía, UAM-A, Av. Sn Pablo No. 180, C.P. 02200, Ciudad de México

^b Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, Av. Sn Pablo No. 180, C.P. 02200, Ciudad de México

^c Departamento de IPH, UAM-I, San Rafael Atlixco 186, C.P. 09340, Ciudad de México

^d Departamento de Metalurgia y Materiales, ESIQIE – IPN, Av IPN S/N, C. P. 07738, Ciudad de México.

julioespinoza@protonmail.com

julioespinoza294@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se desarrollo el diseño y construcción de una fuente luminiscente, la cual está contemplada aplicarse en procesos fotocatalíticos. El dispositivo es capaz de emitir un haz de luz monocromática en la región del espectro UV – Vis a una longitud de onda específica. Para la construcción se empleó un sistema conformado por el arreglo de dispositivos LED's tipo DIP en serie que suministrarán la energía necesaria para suministrar a las reacciones requeridas. El dispositivo luminiscente se basa en tres arreglos acoplados de manera triangular, de los cuales cada uno contiene seis LED's, con este acomodo se pretende cubrir en su totalidad todas las direcciones (ángulo de 360°) con la luz emitida. La potencia energética generada en el sistema es la proporcionada por la suma de la totalidad de los 18 LED's, que es de 2W. Para corroborar la longitud monocromática del sistema, se empleo un espectroradiómetro, equipo que nos proporcionó el espectro de emisión por watts consumidos en diversas longitudes de onda.

Introducción

Un proceso de fotocátalisis heterogénea se fundamenta en la absorción directa o indirecta de una radicación luminiscente (fuente energética) en un material semiconductor, posteriormente en el cual ocurre la formación de portadores de carga (par hueco – electrón) en su superficie. Durante el proceso fotocatalítico se lleva a cabo la transferencia de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) pasando a la banda de conducción (BC), provocando la formación de huecos (h^+); especies que son altamente reactivas en un medio acuoso, y generando la reacción de oxidación y reducción de contaminantes orgánicos de elevada resistencia química [1, 2].

Hoy en día este tipo de procesos tienen un gran crecimiento, debido a que entregan buenos resultados en la eliminación de contaminantes orgánicos en volúmenes acuosos (que son difíciles de erradicar mediante métodos tradicionales de purificación de agua). Entre la gran cantidad de compuestos, los principales contaminantes orgánicos que han sido motivo de investigación mediante este tipo de procesos encontramos a los derivados del fenol, subproductos de los insecticidas y pesticidas, y también se han buscado métodos de eliminación de colorantes textiles [3]. Aunque también este proceso esta teniendo un amplio desarrollo en la producción de hidrógeno [2, 3]. En la Figura 1 se esquematiza el desarrollo del proceso fotocatalítico, en el cual se observa que al incidir el haz luminoso genera la formación de portadores de carga en el interior del semiconductor, los cuales se transfieren a la superficie del mismo (a) o también propiciando recombinaciones antes de llegar a la superficie (b),

Memorias del XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
9 al 12 de Mayo de 2017, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL MEDIANTE ZnS-TiO₂

Marcos May Lozano^a, Ricardo López Medina^c, Elizabeth Rojas García^a, Julio César Espinoza Tapia, Sergio Alejandro Martínez Delgadillo^a, Francisco J. Tzompantzi Morales^b.

^aUniversidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

^bUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Vicentina, 09340 Ciudad de México, D.F. 09340, México.

^cUniversidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

Resumen

Se sintetizaron catalizadores ZnS-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas a diferentes concentraciones de ZnS, los cuales fueron evaluados en la reacción de degradación del 4-clorofenol. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de Rayos X, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, fisisorción de nitrógeno (método BET) y espectroscopia Raman. La mejor degradación del 4-clorofenol se alcanzó con una concentración de 5% de ZnS.

Introducción

Se ha demostrado que usando TiO₂ se obtiene una degradación eficiente de contaminantes, las mejores eficiencias de degradación se han obtenido utilizando distintos tipos de semiconductores, como los óxidos metálicos. Los materiales como el TiO₂, ZnO, ZnS y SrTiO₃ que tiene un “banda prohibida” más amplia, han mostrado buena foto-estabilidad, pero baja eficiencia cuando se utiliza la luz solar. Materiales como CdS, CdSe, MoS₂ y Cu₂O son una buena opción pues tienen bandas prohibidas más pequeñas, sin embargo, sufren una corrosión severa. La mejor opción hasta ahora es mezclar distintos materiales con distinta energía de absorción (E_g) [1]. El acoplamiento de dos o más semiconductores favorece la interacción electrón-vacancia mejorando la reacción. Cuando se usa el CdS o el ZnS en combinación con el TiO₂, el traspaso de carga se puede mejorar a través de una transferencia selectiva de electrones de la banda de conducción del CdS o ZnS a las partículas de TiO₂, la transferencia de las vacancias es inhibida por razones energéticas [1,2]. Adicionalmente, se evita la corrosión dentro del proceso. Además, se ha encontrado que los nanocompuestos preparados a base de ZnS-TiO₂ y CdS-TiO₂ presentan nuevas características ópticas de absorción, y que estas propiedades difieren en mucho de sus precursores. La actividad fotocatalítica de ZnS-TiO₂ usando luz visible fue evaluado en la degradación de compuestos orgánicos en medios acuosos. Los nanocompuestos preparados con ZnS-TiO₂ han mostrado que pueden degradar pesticidas organofosforados mediante la irradiación de la luz visible. Por lo anterior, se demostró que estos materiales compósitos muestran características ópticas diferentes a las del ZnS o del TiO₂ [1-4].

Metodología experimental

Los catalizadores se prepararon con una solución de Zn(NO₃)₂, Tiourea (NH₂)₂CS, Urea (NH₂)₂CO y de H₂O y calcinados a 500 °C. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de Rayos X, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, fisisorción de nitrógeno (método BET) y espectroscopia Raman. La degradación del 4-clorofenol se realizó en un reactor batch a temperatura ambiente en agitación constante y radiación con una lámpara en la región del ultravioleta (254 nm, 2 watts).

TITANIUM PHOTOCATALYSTS SUPPORTED IN A MESOSTRUCTURED MATERIAL FOR THE SYNTHESIS OF HYDROGEN

Gwendolyn Rosa Cuautle Martínez¹, José Antonio Colín Luna¹, Julio César Espinoza Tapia¹

¹CBI-Energía, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamauilpas, Del. Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

Currently, the search for better alternative fuels for energy production has become a topic of great interest, due to the severe environmental conditions of the planet. In this sense, hydrogen is a promising alternative fuel, but its production processes are restricted to various constraints such as the use of large amounts of energy [1], that is why the photocatalytic process is a viable option with low energy consumption.

In the present work, the synthesis of the mesostructured material SBA-15 was carried out by the sol gel method, after which the incorporation of titanium in the mesostructured material was realized by the chemical grafting process in molar ratios Si/Ti 1, 3 and 5. These materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and nitrogen physisorption obtaining the type of structure, surface area and pore size, respectively[2]. DR-UV-Vis spectroscopy of solids was used to obtain the band energy of the synthesized solids.

Photocatalytic evaluations were carried out in a batch reactor using a 10 W UV lamp with $\lambda = 365$ nm as the luminescent source, with a reaction period of 180 min and an aqueous solution of glycerol as the sacrificial molecule. Several reactions were performed which were divided into blocks: A, B and C, this according to the concentration of glycerol in water; 500 ppm, 10% V and 50% V respectively. The tests were carried out in neutral and basic pH media, with addition of hydrogen peroxide, in different ratios 0.25, 0.5 and 1 ml. The reactions of block A and B were followed by the UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 equipment, and those of block C by an ATR fixture on a Perkin-Elmer Frontier FTIR spectroscopy equipment.

From the photocatalytic reactions, by-products such as aldehydes, short chain alcohols, carboxylic acids were obtained, as well as hydrogen molecule evolution.

Keywords: Photocatalysis, TiO₂ catalyst, Glycerol reforming

References:

- [1] Contreras J. L., Salmones J., Colín-Luna J. A., Nuño L., Quintana B., Córdova I., Zelfert B., Tapia C., Fuentes G. A. (2014) "Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming" (review). *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 18835–18853.
- [2] Shih-Yuan Chen, Chih-Yuan Tang, Jyh-Fu Lee, Ling-Yun Jang, Takashi Tatsumi and Soofin Cheng. (2011), "Effect of calcination on the structure and catalytic activities of titanium incorporated SBA-15" *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2255-2265, DOI: 10.1039/C0JM03111A.

Presenting author's email: gwendolyncuautle@gmail.com